Mineralogie

Zur Persistenz der Feinausbildung der Flächen von *NaCl*-Wachstumskörpern

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades

der Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Schlesischen Friedrich-Wilhelms-Universität

zu Breslau

vorgelegt von

Günter Nitschmann

aus Breslau

Breslau 1940

Druck der August Pries GmbH. in Leipzig

Mineralogie

Zur Persistenz der Feinausbildung der Flächen von *NaCl*-Wachstumskörpern

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades

der Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Schlesischen Friedrich-Wilhelms-Universität

zu Breslau

vorgelegt von

Günter Nitschmann

aus Breslau

Breslau 1940

Druck der August Pries GmbH. in Leipzig

Referent: Prof. Dr. K. Spangenberg

Korreferent: Prof. Dr. Jul. Meyer

Examen rigorosum: 12. 9. 1939

Gedruckt mit Genehmigung der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Schlesischen Friedrich-Wilhelms-Universität zu Breslau

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Diese Arbeit erschien gleichzeitig in Z. Kristallogr. (A), Bd. 102, Heft 4, 1940

Printed in Germany

Zur Persistenz der Feinausbildung der Flächen von *NaCl*-Wachstumskörpern.

Von **Kurt Spangenberg**, Breslau.

I. Mitteilung.

Substanzanlagerung und Übersättigung bei verschiedenen Stadien von *NaCl*-Wachstumskörpern.

Von **Günter Nitschmann**, Breslau.

Inhaltsübersicht.

Einleitung.
Ziel der Arbeit — Zur Definition des Typus I — Apparate und Arbeitsmethodik — Material — Bestimmung der Rest-Übersättigung — Goniometer und photographische Einrichtung — Tabellenerklärung: Beschreibung der Signale und Begrenzung der Indizierung 285
I. Wachstumsstadium und Rest-Übersättigung 289
a) Typus I S. 289; b) Typus II S. 292; c) Endkörper des Wachstums S. 295
II. Unwirksamer Übersättigungsbereich 297
a) Würfel S. 299; b) Typus I S. 304; c) Typus II S. 306
Zusammenfassung der Ergebnisse 307

Einleitung.

Ziel der Arbeit. Bei den Untersuchungen über das Kristallwachstum von *NaCl* wurden zuerst neben dem Einfluß von Lösungsgenossen [F. Gille und K. Spangenberg (1)] die geometrischen Verschiebungsgeschwindigkeiten bestimmt [A. Neuhaus (2)]. An diesen Messungen wurde die Abhängigkeit der Entwicklung der Wachstumskörper (W.K.) von ihrer Zahl, der Zähligkeit der Kombination, der Übersättigung (Ü.S.) usw. erkannt. Es ergab sich weiterhin aus diesen Versuchen, daß die bislang benutzte Apparatur technisch vervollkommnet werden mußte. Nachdem dies nach jahrelangen Bemühungen von K. Spangenberg und H. Nitschmann [(vgl. (4) (S. 82)] erreicht worden war, konnte H. Nitschmann (3) auf dieser Grundlage die früheren nur qualitativen Beobachtungen über die morphologische Entwicklung der Hauptwachstumsgebiete durch eingehende goniometrische Vermessungen ersetzen. Die vorliegende Reihe von Arbeiten führt diese Untersuchungen über die Morphologie von *NaCl*-Wachstumskörpern fort und berichtet zunächst besonders über den Einfluß der Ü.S. und der Kanten und Ecken auf die Feinausbildung der Flächengebiete.

Die bei diesen Untersuchungen vermessenen W.K. wiesen auch Stadien auf, die neben Kanten noch Zwischengebiet (Z.G.) zeigten.

Abweichend von der bisherigen Definition werden sie auch zum Typus I gezählt.

Zur Definition des Typus I. K. Spangenberg (4) (S. 83) teilte die Entwicklungsstadien wachsender Kristallkugeln in zwei große Hauptgruppen ein. Der Typus I sollte »durch den völligen Mangel von Kombinationskanten« und durch das Vorhandensein von Z.G. gekennzeichnet sein, und der Typus II umfaßte die eigentlichen Polyeder mit sämtlichen Übergangstrachten. Bei den Untersuchungen von H. Nitschmann (3) stellte sich allerdings heraus, daß die Kante {100}:{210} verhältnismäßig früh auftritt und die Kantenbildung zwischen (210):(120) und {210}:{111} fast gleichmäßig erfolgt und praktisch mit dem Verschwinden des Z. G. zusammenfällt. Würde man an der obigen Definition des Typus I festhalten, so würde er nur den kurzen Entwicklungsraum bis zum Auftreten der Kanten {100}:{210} umfassen und die zeitlich längere Entwicklung vom Auftreten dieser ersten Kantensorte bis zum Polyeder müßte als Übergangsstadium zwischen Typus I und II bezeichnet werden. Es wird deshalb in der Definition des Typus I die Einschränkung »durch den völligen Mangel von Kombinationskanten« fallen gelassen, so daß er nur noch durch Vorhandensein von Z.G. gekennzeichnet ist. Somit umfaßt er alle Entwicklungsstadien von der Kugel bis zum vollständigen Polyeder.

Apparate und Arbeitsmethodik. Die verbesserte Apparatur und die Arbeitsweise hat H. Nitschmann (3) (S. 7—17) eingehend beschrieben. Die spezielle Wachstumseinrichtung, umfassend die Thermostaten, das Wachstumsgefäß (W.-Gef.), das Luftleitungssystem und die Antriebsvorrichtung, wurde unverändert übernommen. Auch die Bereitung der Lösung wurde in gleicher Weise gehandhabt.

Material. Der Arbeitsvorgang zur Herstellung der als Ausgangskörper benutzten Kugeln und die Behandlung der W.K. außerhalb des W.-Gef. sind ebenfalls die gleichen geblieben. Als Ausgangsmaterial benutzte H. Nitschmann (3) bei seinen Untersuchungen über die Morphologie der Anfangsstadien neben natürlichem Steinsalz auch aus dem Schmelzfluß nach dem Verfahren von R. W. Pohl gezüchtete Kristalle. Einen Unterschied in der Flächenausbildung konnte er nicht finden, vielmehr zeigten die W.K. aus natürlichem und künstlichem Material die gleiche Feinausbildung. Wegen der größeren Homogenität und der gesicherten chemischen Reinheit wurden deshalb alle für diese Arbeit benutzten W.K. und Probekugeln (P.K.) aus Schmelzflußmaterial (Merck pro analysi) hergestellt[1]).

1) Herrn Professor R. W. Pohl in Göttingen möchte ich an dieser Stelle für die leihweise Überlassung eines Kristallhalters mit Kühlvorrichtung sowie seine Hilfe bei der Beschaffung der übrigen Teile der Apparatur verbindlichst danken.

Bestimmung der Rest-Übersättigung. Bei H. Nitschmann bestand das Verfahren zur Bestimmung der Restübersättigung (Rest-Ü.S.), die nach Beendigung eines Versuches im W.-Gef. verbleibt, lediglich in der Ermittelung der Differenz der durch den gemessenen Wasserentzug möglichen Substanzabscheidung und der durch Rückwägung der W.K. bestimmten, tatsächlich erfolgten Substanzabscheidung. Zusätzlich wurde nunmehr noch die Rest-Ü.S. durch Wägung direkt bestimmt, nachdem sie von frischen P.K. verzehrt wurde[1]). Die erste eingehängte P.K. verblieb stets etwa 24 Stunden im W.-Gef., während alle weiteren P.K. je etwa 48 Stunden darin belassen wurden. Diese direkte Arbeitsweise zur Bestimmung der Rest-Ü.S. gestattet es, auch ein W.-Gef. mit vereinfachtem Luftleitungssystem, nämlich ohne Apparate zur Rückwägung des entzogenen Wassers, zu quantitativen Versuchen über die Höhe der Rest-Ü.S. zu verwenden. Ein derartiges vereinfachtes System wurde für solche Fragen benutzt und befand sich in einem zweiten Thermostaten, der eine Temperaturkonstanz von $\pm$ 0,003° C aufwies.

Goniometer und photographische Einrichtung. Zur Vermessung standen die gleichen Apparate zur Verfügung, wie sie bei H. Nitschmann (3) (S. 25—28) aufgeführt sind. Von der Benutzung eines Goniometers mit Sondereinrichtungen zur Vermessung von Vizinalen konnte im allgemeinen abgesehen werden, da es zur Beantwortung der gestellten Fragen zumeist ausreicht, die gleichen Erscheinungen wie H. Nitschmann zu finden oder grobe Abweichungen davon festzustellen. Mit der photographischen Einrichtung wurden wieder einzelne Flächenteile unter steiler Beleuchtung in Reflexionsstellung aufgenommen. Weiterhin wurden mit ihr, ähnlich der Methode von S. Rösch (6), Reflektogramme der Hauptwachstumsgebiete gewonnen. Dazu ging das Licht einer Kohlenbogenlampe zur Parallelisierung durch ein Linsensystem und dann durch einen Websky-Spalt oder eine Lochblende. Um eine kurze Ausdrucksweise zu haben, sind diese Reflektogramme bei ihrer Besprechung im Text entsprechend ihrer Entstehung als Spaltbilder bzw. als Lochbilder bezeichnet.

Beschreibung der Signale. Zur Darstellung der goniometrischen Vermessungen wurden in den Tabellen mit einigen Erweiterungen für die Polyeder dieselben Zeichen wie in der Arbeit H. Nitschmann (3) (S. 26ff.) verwendet. Die Intensität der reflektierten Websky-Spaltbilder wird in fünf

1) Auf die Notwendigkeit und die besondere Bedeutung einer derartigen direkten Bestimmung der Rest-Ü.-S. durch Wägung der Zunahme von P.-K. bei vollkommen abgedichtetem Gefäß hatte K. Spangenberg, schon 1927 [vgl. (5) S. 1230/31] nachdrücklich hingewiesen. Die technische Vorvollkommnung der Apparatur war gerade mit Rücksicht auf dieses Ziel damals bereits gefordert und in Angriff genommen worden.

geschätzten Stufen, I bis V, mit einem in dieser Reihe verlaufenden Abfall angegeben. Die zusätzliche Angabe b oder bb bedeutet eine starke oder sehr starke Verbreiterung des auftretenden Bildes. Das Symbol za soll darauf hinweisen, daß es sich hier um zwei übereinanderliegende Reflexe handelt, die im horizontalen Balken des Fadenkreuzes aneinanderstoßen. Die ganz gleichartige Bezeichnung zd zeigt an, daß es sich ebenfalls um zwei übereinanderliegende Reflexe handelt, die aber vom horizontalen Balken des Fadenkreuzes so weit entfernt sind, daß sie zwischen sich ein dunkles Gebiet lassen. Überschneiden sich übereinanderstehende Reflexe zum Teil, so daß kurz über und unter dem horizontalen Balken des Fadenkreuzes verstärkte Intensität auftritt, so ist das Zeichen zi verwandt. Alle drei Arten dieser Doppelbilder deuten an, daß an dieser Stelle Vizinalen verschiedener Neigung anstatt des in der Zone liegenden Flächenstückes auftreten. Die Vizinalen selbst gehören einer zur vermessenen senkrecht stehenden Zone an. Liegt nun eine Vielzahl von Spaltbildern übereinander, so daß sie sich gegenseitig überdecken, so entsteht dadurch ein unscharf begrenztes Lichtband von etwa Spaltbildbreite, das durch das Symbol B vermerkt ist. Die Lichtstärke derartiger Bänder kommt nicht über IV hinaus. Ähnlich dem Zeichen zd bedeutet der Ausdruck Bd, daß das Band in der Gegend des horizontalen Balkens des Fadenkreuzes ein deutliches Minimum der Intensität, manchmal fast völlige Dunkelheit aufweist. Für Helligkeitserscheinungen, die einem Websky-Spaltbild nicht mehr ähnlich sind, wird der Ausdruck Schimmer = S verwendet.

Verbindet eine Klammer mehrere Symbole miteinander, so bedeutet dies, daß sich die betreffende Erscheinung über diesen Winkelbereich hinzieht. Reflexe, die zwar in der eingestellten Zone, jedoch bei den großen Kristallen nicht im eigentlichen Zonengürtel liegen, wurden durch ! gekennzeichnet, um anzudeuten, daß sie nur durch Verschiebung der Höheneinstellung ins Gesichtsfeld gebracht werden konnten. War ein Helligkeitsgebiet nicht durch ein deutliches Spaltbild abgeschlossen, so wurde der Rand vermessen und mit dem Symbol R versehen. Vollkommene Dunkelheit ist durch die Angabe »dunkel« ausgedrückt.

Begrenzung der Indizierung. Aus den Winkelablesungen der einzelnen vermessenen Reflexionserscheinungen wurden dann die Abstände innerhalb der untersuchten Zone zum nächstbenachbarten Würfelpol berechnet. Zu jedem dieser Werte hätte man natürlich Indizes mit beliebig hohen Zahlen angeben können. Hiervon wurde aber selbstverständlich mit Rücksicht auf die keinesfalls reelle Bedeutung derartiger Werte abgesehen. Vielmehr wurde folgende Norm mit ihren willkürlichen Grenzen zugrunde gelegt. Es wurden zunächst einmal nur Flächenlagen berück-

sichtigt, deren einzelne Indizes nicht über 10 betrugen. Ein Reflex wurde fernerhin als zu einer derartigen Flächenlage gehörend betrachtet, wenn er im Höchstfalle ± 30′ von dem betreffenden theoretischen Winkelabstand abwich. Zur Kennzeichnung der Güte der Übereinstimmung wurde folgende Symbolik verwendet. Für Werte, die vom theoretischen Winkelabstand bis zu ± 10′ verschieden sind, werden die Indizes in der üblichen Weise angegeben. Werte mit Abweichungen zwischen 10′ und 20′ werden durch $\sim (hkl)$, mit Abweichungen zwischen 20′ und 30′ durch $\gtrsim (hkl)$ gekennzeichnet. In seltenen Ausnahmefällen, wenn eine ungefähre Angabe zur besseren Übersicht erforderlich wurde, erfolgte auch eine Berücksichtigung der Werte, die bis ± 45′ vom theoretischen Winkelwert verschieden waren. Sie wurden durch $\gg (hkl)$ bzw. $\ll (hkl)$ gekennzeichnet.

I. Wachstumsstadium und Rest-Übersättigung.

Die Arbeiten von K. Spangenberg und seinen Schülern F. Gille, A. Neuhaus und H. Nitschmann — unternommen mit dem Ziel, das Kristallwachstum unter reproduzierbaren Bedingungen zu untersuchen — führten zur Entwicklung einer Apparatur, die im Hinblick auf Temperaturkonstanz und Konstanz der Luftdurchleitungsgeschwindigkeit den wesentlichen Anforderungen genügt. Letztere gibt einen konstanten Wert für die erzeugte Ü.S. Aber schon von K. Spangenberg (5) (S. 1229/30) und bei A. Neuhaus (2) (S. 62ff.) wurde festgestellt, daß diese Größe nicht der geeignete Bezugswert ist. Es wurde der Begriff der »wirksamen Ü.S.« eingeführt, die einerseits von der erzeugten Ü.S. und andererseits von der Art, Größe und Zahl der beteiligten W.K. abhängig ist. Einer Messung war sie damals nicht zugänglich.

a) Typus I. Die zu diesem Zweck verbesserte Apparatur gestattete es aber H. Nitschmann (3), wenigstens die am Ende eines Versuches vorhandene wirksame Ü.S. als Rest-Ü.S. zu berechnen. Sie ist in seinen Tab. I und II, die die Zusammenstellung der Versuchsdaten für die Reihen K und N enthalten, für die einzelnen Versuche mit angegeben. Zusammen mit zwei weiteren Versuchsergebnissen sind diese Werte in der nachfolgenden Tab. I aufgeführt, die eine einfache Übersicht über die Abhängigkeit der Rest-Ü.S. von Wachstumsstadium und Luftdurchleitungsgeschwindigkeit erlaubt. Alle hier benutzten W.K. haben als Ausgangskörper die Kugel und gehören in ihrem Bewuchs dem Typus I an. Um einen Einfluß der Größe der W.K. völlig auszuschalten und um nur den Einfluß der Art, also des Entwicklungsstadiums, zu erfassen, muß der Entwicklungszustand in einem größenunabhängigen Maß angegeben werden. Ein derartiges Maß kann man mit gewissen

Tab. I. Rest-Ü.S. in Abhängigkeit von Wachstumsstadium und Luftdurchleitungsgeschwindigkeit.

Vers.-Nr.	*l*/Std.	Bewuchs in mg/mm²	Rest-Ü.S. in %
K 1	1,47	0,184	0,0098
K 2	2,01	0,306	0,0155
N 1	1,57	0,427	0,0192
N 2	2,01	0,631	0,0204
N 3	2,14	1,182	0,0379
01	1,08	0,330	0,0081
02	1,22	1,098	0,0154

Einschränkungen in der Angabe der Gewichtszunahme pro Oberflächeneinheit der Ausgangskugel, in unserem Falle in mg/mm², sehen, wenn die Wachstumsbedingungen für die verglichenen Körper als gleich gelten können. Die Spalte 1 der Tab. I enthält die Versuchsnummer, dem der W. K. entstammt, die Spalte 2 die Luftdurchleitungsgeschwindigkeit in *l*/Std., die Spalte 3 den Bewuchs von der Kugel an gerechnet in mg/mm² und Spalte 4 die Rest-Ü.S. in %.

Gehen wir zunächst von der Luftdurchleitungsgeschwindigkeit aus. Sie steigt von K 1 nach K 2 und von N 1 nach N 3 an. Parallel damit wachsen auch die Werte der Rest-Ü.S. an. Sehr ähnliche Sprünge in der Luftdurchleitungsgeschwindigkeit haben wir zwischen K 1 und K 2 und zwischen N 1 und N 2. Zum ersten gehört eine erhebliche Zunahme der Rest-Ü.S., zum zweiten eine sehr geringe. Auch ein Blick in die Spalte 3 hilft uns hier nicht zur Erklärung. Danach müßten vielmehr die Differenzen der Rest-Ü.S. von der gleichen Größenordnung sein. Die Lösung bringt eine genauere morphologische Kennzeichnung der Stadien, als es durch die Angabe des Bewuchses in mg/mm² geschehen kann. Von K 1 nach K 2 ist neben der Vergrößerung der Flächen der [001]-Zone noch besonders die Entwicklung des {111}-Bereiches zu einem geschlossenen Flächengebiet zu vermerken. Von N 1 nach N 2 tritt wohl eine Ausgleichung und Einebnung von vorhandenen Stufen ein, aber am Größenverhältnis der Flächengebiete zueinander ist kaum etwas geändert, wie man der Tab. IX von H. Nitschmann (3) (S. 76) über die Flächenbreiten entnehmen kann.

Vergleichen wir nun die Stadien mit sehr ähnlicher Luftdurchleitungsgeschwindigkeit miteinander, so finden wir für K 1 und N 1 einen sehr erheblichen Sprung in der Rest-Ü.S., der auf die bei N 1 bereits erfolgte Kantenbildung zwischen {100} und {210} zurückzuführen ist. Trotzdem für K 2 und N 2 der gleiche Ausbildungsunterschied besteht, ist die Differenz der Rest-Ü.S. infolge der Ähnlichkeit von N 1 und N 2 nicht

gleich groß. Für den letztmöglichen Vergleich zwischen N 2 und N 3 findet man wieder einen sehr großen Anstieg der Rest-Ü.S. Dieser ist durch die wesentliche Verbreiterung der Flächengebiete [vgl. Tab. IX von H. Nitschmann (3) (S. 76)] und die damit Hand in Hand gehende Verminderung des Z.G. begründet. Insgesamt ergibt sich aber für die Versuche K 1 bis N 3 aus den Spalten 3 und 4 ein gleichlaufendes Ansteigen von Bewuchs und Rest-Ü.S.

Da hierbei dem Entwicklungsstadium immer die entscheidende Wirkung auf die Höhe der Rest-Ü.S. zugeschrieben werden durfte, könnte der Eindruck entstehen, als existiere ein Einfluß der Luftdurchleitungsgeschwindigkeit nur scheinbar. Hierzu sind nun die Versuche 01 und 02 zu beachten, deren Werte in den letzten beiden Zeilen der Tab. I angegeben sind. Ordnet man sie nämlich ihrem Bewuchs gemäß zwischen die anderen Versuche ein, so zeigen sie eine zu geringe Rest-Ü.S. Diese ist aber nur auf die bedeutend kleinere Durchleitungsgeschwindigkeit zurückzuführen. Die Höhe der Rest-Ü.S. ist also sowohl von dem erreichten Entwicklungsstadium wie von der Luftdurchleitungsgeschwindigkeit abhängig[1]).

Diese hier zum ersten Male zahlenmäßig belegte Abhängigkeit der Rest-Ü.S. ($\approx$ wirksamen Ü.S.) von dem Wachstumsstadium und der Luftdurchleitungsgeschwindigkeit (= erzeugten Ü.S.) läßt sich auf Grund der Wachstumstheorie von W. Kossel und I. N. Stranski und der damit verknüpften Anlagerungsgeschwindigkeit (Anl.-G.) ohne weiteres verstehen. Die Anl.-G. ist einmal abhängig von dem W.K. selbst. Eine Kugel weist die für ein Wachstum günstigsten Stellen, die also den größten Energiegewinn bringen, in der größtmöglichen Anzahl auf. Mit fortschreitendem Bewuchs wird diese Zahl der energiereichsten Plätze immer geringer, so daß für diesen Anteil der Anl.-G. mit späteren Stadien eine Verlangsamung einhergeht. Eine weitere Abhängigkeit ist die von der Ü.S., sowohl von der erzeugten als auch von der wirksamen. Man kann sich vorstellen, daß im Verlaufe eines Versuches mit konstanter erzeugter Ü.S. sich folgendes Gleichgewicht einstellt. Nach anfänglichem Anstieg von wirksamer Ü.S. und Anl.-G. streben beide einem Grenzwert zu, der dadurchgekennzeichnet ist, daß bei dieser Anl.-G. die Substanzanlagerung gleich der erzeugten Ü.S. wird. Die Tatsache, daß bei den besprochenen Versuchen eine Rest-Ü.S. vorhanden ist, besagt, daß die Anl.-G. sicher nicht größer als dieser Grenzwert ist. Würde andererseits die

1) Daß die zunehmende Höhe der wirksamen Ü.S. bei gleicher erzeugter Ü.S. von der bei fortschreitender Entwicklung der W.K. abnehmenden Höhe des Verbrauchs abhängig sein muß, wurde schon von K. Spangenberg (5) (S. 1229) ausgesprochen.

Anl.-G. stets kleiner sein und diesen Wert nicht erreichen können, so würde immer mehr Substanz als wirksame Ü.S. gespeichert werden, bis mit Überschreitung des Bereiches der metastabilen Ü.S. spontane Keimbildung eintreten würde. In diesem Falle würde es sinnlos sein, in der hier gebrauchten Weise von Anl.-G. zu sprechen, die ja an das Aufnahmevermögen des W.K. geknüpft ist. Experimentell wäre dies z. B. durch übermäßig hohe Luftdurchleitungsgeschwindigkeiten zu erreichen. Bei den Versuchen der vorliegenden Arbeit wurde dieser Extremfall vermieden.

Es sei nun eine Modellversuchsreihe besprochen. Vorausgesetzt wird, daß alle Versuche mit der gleichen Luftdurchleitungsgeschwindigkeit ausgeführt werden, daß also die erzeugte Ü.S. E_1 konstant ist. Bei der Kugel kann die große Anzahl energiereichster Stellen bewirken, daß der Grenzwert der Anl.-G. $= E_1$ von vornherein vollkommen oder nahezu erreicht ist, so daß keine oder nur eine sehr geringe Rest-Ü.S. gefunden werden kann. Wird nun ein W.K. mit fortgeschrittenem Bewuchs eingehängt, so ist der Beitrag des W.K. zur Anl.-G. geringer geworden. Der gleiche Grenzwert E_1 wird aber durch Erhöhung der wirksamen Ü.S. erreicht, die dann als größere Rest-Ü.S. experimentell bestimmt wird. Weitergehender Bewuchs bewirkt also größere wirksame Ü.S.

Führt man nun die gleichen Versuche bei geringerer, aber gleichfalls konstanter erzeugter Ü.S. E_2 aus, so muß der Grenzwert in jedem Fall niedriger sein. Morphologisch gleichen Stadien wird danach bei kleineren Durchleitungsgeschwindigkeiten die kleinere Rest-Ü.S. zukommen.

b) Typus II. Zur Prüfung des weiteren Verlaufes der Rest-Ü.S. bei Polyedern wurden die W.K. 58 und 59 benutzt. Sie hatten als Kugeln eine Ausgangsgewicht von 9,1296 g bzw. 9,6007 g und daraus berechnete Radien von 10,02 mm und 10,19 mm. Im weiteren sind stets nur die Zahlenwerte für W.K. 58 genannt, die in der Tab. II zusammengestellt sind. Die Spalte 1 enthält eine kurze Charakterisierung des Stadiums, die im Laufe der Besprechung noch vervollständigt wird. In der Spalte 2 ist die Luftdurchleitung in l Std. vermerkt, die für alle Versuche dieser Reihe praktisch gleich ist. Spalte 3 und 4 enthalten die gesamte absolute Gewichtszunahme des W.K. 58 (von der Kugel an gerechnet) und seinen Bewuchs in mg/mm², der hier in Analogie zu Tab. I weiterhin angeführt wird. Zu seiner Bestimmung wurde das Gewicht des Körpers bei Beginn eines neuen Versuches zur Umrechnung in eine gewichtsgleiche Kugel benutzt, auf deren Oberfläche dann die gewogene Zunahme bezogen wurde. Die letzte Spalte enthält die Rest-Ü.S. in %.

In einem langdauernden Anfangsbewuchs wurde ein Stadium erreicht, das als sehr frühe III-Kombination bezeichnet ist. Die einzelnen {210}-

Flächen haben Kanten mit {100} und {111} gebildet. Darüber hinaus berühren sie sich in Kanten der Art (210):(201), so daß sowohl das {100}-Gebiet als auch das {111}-Gebiet vollständig von {210}-Flächen umgeben ist. Während alle Kanten sehr scharf ausgebildet sind, zeigt die Kantensorte (210):(120) an der Stelle des verschwundenen {110} noch eine Treppe verschieden hoher Stufen. Dadurch wird sichtlich bewirkt, daß die Rest-Ü.S. in der Größenordnung der letzten Stadien des Typus I bleibt. Der Absolutwert ist sogar geringer als für N 3 der Tab. I. Es ist dies auf die erheblich kleinere Luftdurchleitungsgeschwindigkeit zurückzuführen. Der Vergleich des Bewuchses dieses Stadiums mit der Zahlenangabe für N 3 liefert zugleich ein Beispiel für die nicht immer hinreichende Kennzeichnung der erreichten morphologischen Entwicklung durch die Berechnung der Zunahme in mg/mm². Durch diese mathematische Konstruktion wird ja die angelagerte Substanzmenge gleichmäßig auf alle Oberflächenstücke verteilt, was bekanntlich den tatsächlichen Verhältnissen ganz und gar nicht entspricht. In unserem Falle hat es sich daher ergeben, daß für ein morphologisch späteres Stadium ein geringerer Bewuchs in mg/mm² errechnet wird.

Tab. II. Rest-Übersättigung von Polyedern (W.K. 58).

Stadium	l/Std.	Zunahme in g	Bewuchs in mg/mm²	Rest-Ü.S. in %
sehr frühe III-Komb. . .	1,439	1,4357	1,111	0,0270
frühe III-Komb.	1,504	2,4897	1,857	0,0326
mittlere III-Komb. . . .	1,494	3,3068	2,411	0,0332
späte III-Komb	1,489	3,9754	2,845	0,0351
sehr frühe II-Komb. . .	1,538	5,1780	3,601	0,0404
mittlere II-Komb	1,541	6,3313	4,288	0,0428
spätere II-Komb.	1,539	6,8263	4,568	0,0437

Die nächsten drei Stadien sind als frühe, mittlere und späte III-Komb. bezeichnet. Die gegenseitige Charakterisierung läßt sich am besten an der Umgrenzung der {111}-Fläche vornehmen, die in ihrer absoluten Größe nur sehr wenig zugenommen hat. Im Falle der frühen III-Komb. bilden die Kanten {111}:{210} ein gleichseitiges Sechseck. Allerdings stumpft {100} drei Ecken schon etwas ab. Zur Veranschaulichung der Größenverhältnisse der einzelnen Formen kann die Fig. 5 von A. Neuhaus (2) dienen, die ein Stadium abbildet, das dem hier vorliegenden weitgehend entspricht. Dasselbe gilt für die in Fig. 6 von A. Neuhaus photographierte mittlere III-Komb. Eine {111}-Fläche ist dann ungefähr ein gleichseitiges Neuneck. In der folgenden späten Ausbildung haben die Kanten gegen {100} die doppelte Größe der Kanten gegen {210}. Es ist

also ein gegen das frühe Stadium um 30° gedrehtes Sechseck, dessen jede zweite Kante in zwei gegen {210} aufgespalten ist.

Vergleicht man für diese drei Entwicklungsabschnitte einer III-Komb. die Rest-Ü.S., so findet man eine Zunahme von nur 0,0025%. Dieser Unterschied entspricht einer Gewichtsveränderung um 1,5 g. Andererseits gehört zu dem Übergang vom angeführten Anfangsstadium zur frühen III-Komb. eine Zunahme von 1 g und eine Erhöhung der Rest-Ü.S. um 0,0056%. Der Anstieg der Rest-Ü. S. zwischen Stadien der III-Komb. ist also geringer als von Spätstadien des Typus I zur III-Komb. Eine weitere Gegenüberstellung zeigt noch krassere Gegensätze auf. Dem Übergang von der frühen zur späten III-Komb. entspricht ein Bewuchsunterschied von etwa 1 mg/mm² und eine Differenz in der Rest-Ü.S. von weniger als 0,003%. Bei Stadien des Typus I (Tab. I) gehört zum gleichen Unterschied von 1 mg/mm² die Entwicklung von K 1 bis N 3 und die zehnmal höhere Ü.S.-Differenz von 0,03%. Deutlich ist hieraus ein bestimmender Einfluß der Tracht auf die Höhe der Rest-Ü.S. zu erkennen. Dem Vorhandensein von {210}- Gebiet ist demnach größerer Wert beizulegen als seinem Anteil an der Gesamtoberfläche.

Die Entwicklung von der III-Komb. zur II-Komb. müßte in ähnlicher Weise mit einem Sprung verknüpft sein, dem dann für verschiedene Ausbildungen der II-Komb. ein nur geringes Anwachsen der Rest-Ü.S. folgen dürfte. Das nächstbetrachtete Stadium zeigt tatsächlich mit 0,0053% auf 1,2 g Gewichtszunahme einen mehr als doppelt so steilen Anstieg. Es ist als sehr frühe II-Komb. bezeichnet und stellt keine reine II-Komb. dar. Die Ecken des gleichseitigen Dreiecks der {111}-Fläche sind nicht vollständig ausgebildet, da die benachbarten {100}-Flächen noch keine gemeinsame Kante aufweisen, sondern an Stelle des ehemaligen {210} ein Stufengebiet zeigen. Aus diesem Stufengebiet erhält man bei goniometrischer Untersuchung manchmal Schimmer, die {210}- oder benachbarten Vizinallagen entsprechen. Der nächste Bewuchs, der als mittlere II-Komb. bezeichnet ist, stellt nun tatsächlich eine reine II-Komb. dar. Das Stufengebiet ist restlos verschwunden, und die Kanten (100):(010) sind scharf und vollständig ausgebildet. Sie haben eine Länge von 2—3 mm. Mit einem weiteren Anstieg von 0,002% auf 1,2 g Gewichtszunahme ist — wie die Werte des folgenden letzten Stadiums zeigen — die Höhe der Rest-Ü.S. erreicht, die der II-Komb. entspricht und von dem Oberflächenanteil des Oktaedergebietes fast unabhängig ist.

Diese Versuchsreihe mit polyedrischen W.K. hat gezeigt, daß mit fortschreitendem Bewuchs und damit sinkender Zähligkeit der Kombination die Rest-Ü.S. weiterhin ansteigt. Es ist aber noch darüber hinaus erkannt

worden, daß die Tracht auf die Höhe der Rest-Ü.S. einen größeren Einfluß hat als der Habitus.

c) Endkörper des Wachstums. Für den Endkörper des Wachstums aus reiner wässeriger Lösung, den Würfel, sollte sich die höchste Rest-Ü.S. ergeben. Um diesen Wert zu ermitteln, wurden aus einem Block zwei Spaltwürfel hergestellt mit einer Kantenlänge von 12,34 mm bzw. 12,29 mm. Die Kanten wurden durch Abschleifen abgestumpft, um Verletzungen durch den Spaltvorgang weitgehend zu beseitigen. Darauf wurden beide Würfel wie jeder W.K. durchbohrt, mit einer Roßhaarschlinge versehen und mit Alkohol und destilliertem Wasser leicht angelöst. Danach wurden sie als W.K. 55 und 56 zum Bewachsen eingehängt. Nach Beendigung des Versuches wurden sie einer eingehenden goniometrischen Untersuchung unterworfen, die ergab, daß sich die Würfelkanten und Würfelecken neu gebildet hatten und die Würfelfläche selbst völlig eben und frei von Vizinalen war[1]). Die Bestimmung der Rest-Ü.S. für diesen Versuch bestätigte die Erwartung, die, auf der molekulartheoretischen Anschauung des Wachstums fußend, für den reinen Würfel als Folge der Energiestufen der Anlagerungsschritte die größte wirksame Ü.S. fordert. Tatsächlich wurde mit einer Rest-Ü.S. von 0,15% ein sehr hoher, bisher nicht erreichter Wert gefunden. Er wurde, wie aus Tab. III, die die Daten dieses Versuches enthält, ersichtlich ist, auf zwei Wegen ermittelt. In der Zeile 12 ist er als Differenz der durch den Wasserentzug möglichen Substanzabscheidung und der durch Wägung der W.K. bestimmten tatsächlichen Abscheidung angegeben. Die Zeile 18 enthält ihn als Summe der Zunahme von vier nacheinander eingehängten P.K. Der Unterschied zwischen beiden Werten beträgt nicht ganz 2%.

Wenn hier die in Tab. III unter 19 als weitere P.K. aufgeführten Körper nicht berücksichtigt worden sind, so ist dies nur eine vereinfachte Darstellung wiederholter Ergebnisse genauester Ü.S.-Bestimmungen und der Eliminierung ihrer Fehler. In der Tat würde der Gesamtwert aus Zeile 18 und 19 die eben festgestellte Übereinstimmung der beiden angewandten Bestimmungsmöglichkeiten erheblich verschlechtern. Die Erklärung für die Berechtigung zu dieser Vereinfachung ergibt die folgende, alle Einzelheiten umfassende Beschreibung und kritische Bewertung der beim Versuch unvermeidlichen — durch die Arbeitsweise bedingten — störenden Eingriffe.

Die Lösung des W.-Gef. ist definitionsgemäß genau gesättigt, wenn sie sich mit einer Kugel im Gleichgewicht befindet. In einem völlig

1) Das Verschwinden der typischen Hauptvizinalen des {100}-Gebietes am Endkörper des Wachstums, dem reinen Würfel, hat schon H. Nitschmann (3) (S. 75) gefunden.

dichten W.-Gef. — und völlig dicht ist das verwendete W.-Gef., da es als Barometer wirkt — sollte eine eingehängte P.K. keine Zunahme zeigen, wenn man vom Fehler absieht, der durch Benetzen und Abtrocknen der P.K. entsteht. Da nun beim Wechseln der P.K. die Kristallträger und Glasrohreinsätze [vgl. Apparatebeschreibung bei H. Nitsch-

Tab. III[1]). Versuchsdaten für W.K. 55 und 56.

1. Versuchstemperatur	31,207° C
2. Versuchsdauer	196,4 Std.
3. Luftdurchleitung: gem. Gasuhr	201,797 *l*
4. Überdruck in der Gasuhr	18,2 mm *Hg*
5. Temperaturdifferenz: Gasuhr-W.-Gef.	11,1° C
6. wirkliche Luftdurchleitung: ber.	215,05 *l*
	1,095 *l*/Std.
7. entzogene Wassermenge: theor.	5,2246 g
8. gewogene Wassermenge	5,3145 g
9. Differenz	89,9 mg
10. *NaCl*-Abscheidung: theor.	1923,8 mg
11. *NaCl*-Abscheidung: gewogen	208,1 mg
12. Differenz	1715,7 mg
13. Rest-Ü.S.	0,1501%
14. Zunahme der P.K II in 25,6 Stdn.	584,0 mg
15. Zunahme der P.K. VI in 46,9 Stdn.	687,2 mg
16. Zunahme der P.K. X in 47,6 Stdn.	436,5 mg
17. Zunahme der P.K. XI in 48,2 Stdn.	41,5 mg
18. Summe	1749,2 mg
19. Zunahme weiterer P.K. in je etwa 48 Stdn.	12,5 mg 9,2 mg 5,8 mg

1) Die Zahlenangaben der Zeilen 4 und 5 sind Mittelwerte der zweimaligen täglichen Ablesung. Die Barometerschwankungen fanden keine Berücksichtigung, da sie bei der Berechnung der »wirklichen Luftdurchleitung« bei einer Menge von 200 *l* nur eine Vergrößerung oder Verkleinerung um höchstens $^1/_{10}$ *l* bewirken würden. Die »entzogene Wassermenge: theor.« ist aus der »wirklichen Luftdurchleitung« berechnet mit einem Dampfdruck der gesättigten Lösung von 25.59 mm *Hg*. Die »gewogene Wassermenge« ist die Zunahme der hinter dem W.-Gef. befindlichen H_2SO_4-Trockengefäße. Die Differenz beider Werte wurde stets kleiner als 2% gefunden und kann sowohl positiv (vgl. Tab. VI) als auch negativ — wie hier im Falle der Tab. III — sein. Sie enthält alle Fehlerquellen der Apparate, Messungen und Berechnungen: also Anzeigefehler der Gasuhr infolge zu geringer Luftdurchleitungsgeschwindigkeit, Ungenauigkeit in der Bestimmung von Überdruck und Temperaturdifferenz, da keine kontinuierliche Aufschreibung verwandt wurde, und Vernachlässigung der Barometerschwankung in der Berechnung des Einflusses des Überdruckes. Es sei noch darauf hingewiesen, daß sich die Bestimmung der Rest-Ü.S. auf die »gewogene Wassermenge« bzw. auf die Gewichtszunahme der P.K. stützt, also von den eben genannten Fehlern frei ist.

mann (3) (S. 10)] mit Kellertemperatur eingesetzt werden, die 12° bis 14° C unter Thermostatentemperatur liegt, muß sich auf ihnen ein Teil der Feuchtigkeit des Luftraumes über der Lösung niederschlagen. Um das Gleichgewicht wieder herzustellen, muß etwas Wasser verdunsten, wodurch eine geringe Substanzabscheidung möglich wird. Diese ständige Zunahme mit jedem einzelnen Wechsel einer P.K. beträgt 4—5,5 mg. Vernachlässigt kann hier die Wirkung des Austausches von feuchter Luft aus dem W.-Gef. mit der trockeneren des Thermostatenraumes bzw. des Kellers werden, der beim Öffnen des Gefäßes unvermeidlich ist. Dieser Austausch konnte zahlenmäßig schlecht festgelegt werden, ist aber naturgemäß mit seinem geringen Absolutwert in der eben genannten Zunahme enthalten[1]). Hinsichtlich der oben gemachten Behauptung ergibt sich, daß man also für einen viermaligen Wechsel eine zusätzliche Ü.S. von etwa 20 mg erhält. Dieser durch die Arbeitsweise bedingte Zusatz ist bei dem besprochenen Versuch von den weiteren, nicht näher benannten P.K. aufgenommen worden, weshalb sie mit Recht bei der Summenbildung zur Bestimmung der Rest-Ü.S. unberücksichtigt blieben.

Der von K. Spangenberg (5) aus den Messungen der Verschiebungsgeschwindigkeit von A. Neuhaus (2) gefolgerte Anstieg der wirksamen Ü.S. mit fortschreitendem Wachstumsstadium konnte hiermit durch Bestimmung der Rest-Ü.S. zahlenmäßig belegt werden. Für den Endkörper des Wachstums von *NaCl*, den Würfel, wurde für eine Luftdurchleitungsgeschwindigkeit von 1,1 *l*/Std. eine Rest-Ü.S. von 0,15% gefunden.

II. Unwirksamer Übersättigungsbereich.

Wenn oben die Rest-Ü.S. eines Versuches durch Einhängen mehrerer P.K. gemessen wurde, so erscheint dies zunächst als eine Erschwerung in der Arbeitsweise, da durch das Wechseln der P.K. nicht genau bestimmbare Größen in der Rechnung auftreten. Dabei ist aber zu berücksichtigen, daß eine frische Kugel für Ü.S. am empfindlichsten ist und entsprechend ihrer großen Zahl energiereicher Stellen am raschesten verzehrt. Da ferner die Ergebnisse des voranstehenden Abschnittes das Ansteigen der Rest-Ü.S. mit fortschreitendem Wachstum gezeigt haben, erscheint ein bereits bewachsener Körper zur Aufnahme von Ü.S. ungeeigneter als eine frische P.K. Für die Versuchstechnik

1) Die Richtigkeit dieser Annahmen zur Erklärung der experimentell ermittelten durchschnittlichen Zunahme infolge der unvermeidlichen Öffnung des Gefäßes zur Entnahme der W.K. oder P.-K. sollte auf Veranlassung von Herrn Prof. Dr. K. Spangenberg noch durch entsprechende Versuche nachgeprüft werden. Infolge der durch den Kriegszustand notwendig gewordenen Beendigung der Arbeiten ist dies jedoch unterblieben.

ergibt sich daraus, eine Rest-Ü.S. durch mehrere Kugeln verzehren zu lassen, um nicht die schon ohnehin erhebliche Versuchsdauer noch zu vergrößern. Durch die Zunahmen der verzehrenden P.K. erhält man eine Abklingungskurve der Rest-Ü.S. Daß diese auch von der Höhe der Luftdurchleitungsgeschwindigkeit abhängig ist, wurde bereits bei A. Neuhaus (2) nachgewiesen und im Absatz I a belegt. Ob hier noch andere Faktoren von Einfluß sein können, sei an Hand der Abklingungskurve des Versuches der W.K. 55 und 56 erörtert, also für den Fall, daß die erzeugte Ü.S. verschwindet.

Zur leichteren Übersicht sind in der Tab. IV alle benötigten Daten zusammengestellt. Sie enthält in ihren Spalten neben der Wachstumsdauer die absolute Gewichtszunahme, zur Beurteilung des Entwicklungsstadiums den gesamten Bewuchs in mg/mm² und als Anhalt für die Größe der einzelnen Körper das Ausgangsgewicht in g und den daraus berechneten Radius in mm.

Tab. IV. Abklingungskurve der Rest-Ü.S. von W.K. 55 und 56.

	Dauer in Std.	Zunahme abs.	Bewuchs in mg/mm²	Gewicht in g	Radius in mm.
P.K. II	25,6	584,0	0,6756	5,1811	8,294
P.K. VI	46,9	687,2	0,6271	7,3955	9,338
P.K. X	47,6	436,5	0,1750	25,4090	14,091
P.K. XI	48,2	41,5	—	24,1524	—

Der Vergleich der Werte für P.K. II und P.K. VI zeigt für letztere entsprechend ihrem etwas größeren Radius die größere absolute Zunahme. Dagegen ersieht man aus der Zunahme pro Oberflächeneinheit, daß sie trotzdem das Entwicklungsstadium der P.K. II nicht ganz erreicht. Unvereinbar erscheint damit die fast doppelt so große Wachstumszeit der P.K. VI. Warum hat sie nicht auch doppelt soviel zugenommen, muß man fragen, zumal noch reichlich Substanz zur Anlagerung zur Verfügung stand. Eine ähnliche Frage ergibt sich beim Vergleich von P.K. VI mit P.K. X. Beide haben die gleiche Wachstumsdauer, aber P.K. X weist, trotzdem sie erheblich größer ist, — also noch reichlich *NaCl* anlagern kann — etwa nur $^2/_3$ der Substanzaufnahme der P.K. VI auf und hat dadurch nur eine geringe Zunahme pro Oberflächeneinheit. Warum verzehrt diese große P.K. nicht die gesamte restliche Ü.S., sondern läßt noch 41,5 mg zurück? Zwei Möglichkeiten gibt es zur Aufklärung dieser Feststellungen. Die eine Erklärung stützt sich auf die Reaktionsgeschwindigkeit, die mit Annäherung an den Sättigungspunkt immer geringer wird. Daraus ergibt sich naturgemäß, daß bei absinkender Ü.S. in doppelten Zeiträumen nicht die doppelte Menge Substanz bzw. in

gleichen Zeiträumen nicht die gleiche Menge Substanz abgeschieden werden kann. Als zweite Möglichkeit könnte man annehmen, daß jede Form oder überhaupt jedes Wachstumsstadium eine Mindest-Ü.S. benötigt, um sich weiter zu entwickeln. Von dieser Grundlage ausgehend würde man also sagen, daß z. B. die P.K. VI mit ihrem Bewuchs von 0,6271 mg/mm² ein Stadium erreicht hat, das als Mindest-Ü.S. die noch vorhandenen etwa 480 mg = 0,04% verlangt. Diese Ü.S. würde also für die P.K. VI völlig unwirksam sein, und keine noch solange Wachstumsdauer würde erreichen, daß die P.K. VI mehr Substanz pro Flächeneinheit anlagert als die P.K. II.

a) Würfel. Diese auf Grund der Molekulartheorie des Kristallwachstums naheliegende Annahme von unwirksamen Ü.S.-Bereichen wurde zunächst für den Endkörper des Wachstums, den Würfel, zu bestätigen gesucht. Existiert ein derartiger Bereich tatsächlich, so darf in ihm ein eingehängter Würfel nicht zunehmen. Es wurde deshalb der W.K. 55 oder 56 bei verschiedenen Ü.S. jeweils drei Tage eingehängt und die Gewichtsveränderung beobachtet.

Der erste Versuch beim Sättigungspunkt zeigt eine Besonderheit. Bekanntlich ist der Würfel selbst für geringste Untersättigungen sehr empfindlich, so daß er innerhalb der Ablösemöglichkeit, die durch die Temperaturschwankung des Thermostaten von ± 0,002° C bedingt ist, abnehmen kann. Dies trat auch ein und W.K. 55 nahm 2,1 mg und in einem folgenden Versuch 3,5 mg ab. Die auf diese Versuche mit dem Würfel folgenden P.K. mußten natürlich dementsprechend eine erhöhte Zunahme zeigen, die sich aus dem vom Würfel abgelösten Betrag und dem für zweimaliges Wechseln einer P.K. zusammensetzt. Im ersten Falle nahm tatsächlich die nachfolgende P.K. 11,5 mg zu und im zweiten 14,6 mg. Beachtet man, daß die konstante Zunahme von etwa 5 mg bei jedem Körperwechsel zum Hauptteil auf ein Beschlagen der kalt eingeführten Glasrohreinsätze und Verschlußkappen zurückgeführt wurde, so ist die Bildung der Ü.S. von 5 mg bald nach Verschließen des W.-Gef. zu erwarten. Die Ablösung der Würfel müßte aber zu diesem Zeitpunkt schon durchgeführt sein. Zur Bestätigung dieser Ansicht und auch zur weiteren Stützung der aus der Würfelabnahme erschließbaren theoretischen Ansichten wären noch zusätzliche Versuche mit wesentlich kürzeren Einhängezeiten wünschenswert.

Jeder W.K. wird vor seinem Einhängen in das W.-Gef. 2°—3° über Thermostatentemperatur erwärmt, um unerwünschte Keimbildung an seiner Oberfläche zu vermeiden. Dieser W.K. gibt natürlich seine überschüssige Wärme an die Lösung ab und untersättigt sie auf diese Weise. Wie groß die dadurch mögliche Ablösung des W.K. ist, sei nun für

W.K. 55 abgeschätzt. Ein Wachstumskörper von 5 g (W.K. 55 = 4,1680 g) benötigt zur Erhöhung seiner Temperatur um 1° C 1,05 cal entsprechend der spezifischen Wärme $c = 0{,}21$ cal/Grad.g von Steinsalz. Wird er um 4° erwärmt, so nimmt er also 4,2 cal auf. Diese Wärmemenge kann nun 5,4 g Lösung um 1° C erhöhen. (Die spezifische Wärme für gesättigte *NaCl*-Lösung von 30° C beträgt 0,78 cal/Grad.g.) Die Löslichkeitsänderung pro 1° C und 1 g Lösung ist aber 0,17 mg. Daraus findet man, daß 0,92 mg von diesem W.K. auf Grund des Einhängens mit höherer Temperatur abgelöst werden könnten. Da bei den eigenen Versuchen die Lösungstemperatur nur um 2°—3° überschritten wurde, würde für W.K. 55 eine maximale Ablösung von 0,5—0,7 mg anzunehmen sein. Diese hier berechnete Abnahme ist natürlich in dem gefundenen Gewichtsverlust von 2,1 bzw. 3,5 mg bereits mit enthalten.

Weiterhin läßt sich aus der Gewichtsabnahme bei dieser geringsten Untersättigung auf den Abbaumechanismus der Würfelfläche schließen. Nach W. Schnorr (7, 8) erhält man bei Untersättigungen von 0,25% und höher sehr schnell verrundete Kanten und Ecken, wenn man vom Würfel ausgeht. An die Stelle der {100}-Flächen treten vizinale Pyramidenwürfel. Gemäß der Wachstumstheorie von W. Kossel und I. N. Stranski sollte aber nach dem Herauslösen eines Eckbausteines erst eine ganze Ebene Kette für Kette abgefädelt werden, ehe wieder ein neuer Eckbaustein folgt. Bei derartigem Fortschreiten des Abbaues müßte die {100}-Flächenlage stets erhalten bleiben. Folgt nun auf die Anlösung irgendeine Wachstumsmöglichkeit, so werden verrundete Kanten und Ecken, falls sie wie bei W. Schnorr auch bei fast tausendmal geringeren Untersättigungen überhaupt entstehen können, schnellstens wieder ausheilen, da sie Flächenlagen großer Wachstumsgeschwindigkeit darstellen. Im zweiten Falle würde dagegen die Unempfindlichkeit des Würfels gegen kleine Ü.S. zu keiner Substanzanlagerung führen, also die Gewichtsabnahme nicht wieder ausgeglichen werden. Diese letztere Möglichkeit wird wahrscheinlich bei dem hier betrachteten Versuch angenommen werden dürfen. Der Würfel hat 2,1 mg bzw. 3,5 mg abgenommen. Durch das Öffnen des W.-Gef., um ihn einzuhängen, wird aber eine Ü.S. von etwa 5 mg erzeugt, so daß insgesamt beim Herausnehmen 7,1 mg bzw. 8,5 mg Ü.S. vorhanden waren — wie die Zunahmen der nachfolgenden P.K. auch beweisen —. Bei Verrundung von Kanten und Ecken hätte der W.K. 55 also seinen Verlust aus der Ü.S. decken können. Er hätte dann keine Gewichtsabnahme zeigen dürfen, die jedoch tatsächlich beobachtet wurde. Es kann hiernach also angenommen werden, daß der Würfel bei dieser sehr geringen Untersättigung Zeit hatte, zuerst

eine Ebene vollständig abzubauen, ehe eine neue angebrochen wurde. Das Zutreffen dieser Annahme muß aber noch durch weitere Beobachtungen sicher gestellt werden.

Hierbei sind für den Beginn der Ablösung der Würfelfläche zunächst nur die acht vorhandenen Körperecken herangezogen worden. Die Störstelle der Bohrkanalöffnung verlangt jedoch noch eine eingehende Betrachtung. Zuerst sei angenommen, daß infolge des vorangegangenen Ausheilbewuchses die Öffnung von lauter Würfelkanten begrenzt sei. Die danach vorhandenen konkaven Ecken sind aber für Auflösung energetisch ungünstiger als die konvexen acht Körperecken, an denen also in diesem Falle der Abbau leichter beginnen müßte. Sollte aber durch Reibung der Roßhaarschlinge eine konkave Ecke oder Würfelkante verletzt worden sein, so würde an dieser günstigen Stelle mit wiederholbaren Schritten die Abfädelung beginnen. Das Ablösen einer konvexen Ecke wäre dann zunächst überflüssig.

Setzt man einen Realbau makroskopischer Würfel aus einer großen Anzahl idealer Gitterblöcke voraus, so wäre noch die Möglichkeit vorhanden, daß die Ablösung an den Ecken der Einzelblöcke beginnt. Es würde dies bedeuten, daß als Angriffspunkte für den Abbau eines Würfels nicht nur die acht makroskopischen Körperecken, sondern eine wesentlich höhere Anzahl von Eckbausteinen zur Verfügung stehen. Welche Zahl und Art von günstigen Punkten für Anfangsschritte auch vorhanden seien, so wäre doch in jedem Falle aus der gefundenen Abnahme des W.K. 55 zu schließen, daß stets zu idealen {100}-Flächenlagen abgebaut worden ist, die gegen geringe Ü.S. unempfindlich sind. Es ergibt sich hieraus auch die Berechtigung, von der Mosaikstruktur der Kristalle abzusehen und zur Veranschaulichung und Erklärung der Wachstumsvorgänge ideale Gitter mit ihren idealen Baubedingungen solange zugrunde zu legen, bis künftig neue Tatsachen ihre Mitberücksichtigung erfordern.

Die beiden W.K. 55 und 56 wurden dann noch bei verschiedenen Ü.S. eingehängt, die in Tab. V aufgeführt sind. Neben der Ü.S. in % ist noch die Menge Substanz in mg verzeichnet, die hätte verzehrt werden können. Die dritte Spalte enthält die gewogenen Zunahmen. Zum Vergleich sei noch angegeben, daß P.K. mit einem Gewicht von 6—7 g in 24 Stunden etwa ein Drittel und darüber der vorhandenen Ü.S. aufgenommen hätten.

Die kleinen Zunahmen der Würfel bei diesen Ü.S. müssen neben der eventuellen Wirkung der Roßhaarschlinge als Auswirkungen des Bohrkanals angesehen werden, der ja für das Wachstum besonders günstige Lagen von einspringenden Winkeln aufweist. Bei dem letzten Versuch mit der höchsten Ü.S. wurde an der Austrittsstelle des Roßhaares eine

Tab. V. Zunahmen der Würfel 55 und 56 bei verschiedenen Ü.S.

Ü.S. in %	Ü.S. in mg	Zunahme
0,0270	257,3	4,2 mg
0,0326	311,0	1,8 mg
0,0332	316,4	3,3 mg
0,0351	334,4	2,9 mg
0,0404	384,7	3,1 mg

kleine Vizinalpyramide beobachtet. Als Ursache dafür könnte auch eine Verschmutzung der Oberfläche anzusehen sein, da eine Behandlung mit absolutem Alkohol, wie sie sonst jeder W.K. vor einem neuen Versuch erfährt, nicht vorgenommen werden durfte, um nicht die Kanten und Ecken zu verletzen. Zusammenfassend zeigen diese Versuche mit dem Würfel, daß für ihn ein unwirksamer Ü.S.-Bereich zweifellos besteht.

Zur Bestimmung der oberen Grenze dieses Bereiches wurde ein besonderer Versuch angesetzt, dessen Daten in der Tab. VI, die in ihrem Aufbau vollständig der Tab. III entspricht, angegeben sind. Drei Würfel, die W.K. 56, 62 und 63, wurden zum Ausheilen eingehängt. Nach zehn Tagen wurde die Luftdurchleitung abgestellt und zwei Würfel dem W.-Gef. entnommen, die zusammen 537,2 mg zugenommen hatten. Der dritte Körper, W.K. 62, blieb noch weitere sieben Tage darinnen und

Tab. VI. Versuchsdaten für W.K. 56, 62 und 63.

1.	Versuchstemperatur	31,207° C
2.	Versuchsdauer	239,0 Stdn.
3.	Luftdurchleitung: gem. Gasuhr	272,650 *l*
4.	Überdruck in der Gasuhr	18,8 mm Hg
5.	Temperaturdifferenz: Gasuhr-W.-Gef.	11,5° C
6.	wirkliche Luftdurchleitung: ber.	291,173 *l*
		1,218 *l*/Std.
7.	entzogene Wassermenge: theor.	7,0727 g
8.	gewogene Wassermenge	7,0170 g
9.	Differenz	55,7 mg
10.	*NaCl*-Abscheidung: theor.	2,5402 g
11.	Summe der Zunahmen der Würfel (Tab. VIa)	2,0788 g
12.	Differenz	461,4 mg
13.	Ausgleich für 14 Öffnungen = 70 mg	531,4 mg
14.	Grenzwert-Ü.S. in %	0,0465%
15.	Zunahme der P.K. X	342,9 mg
16.	Zunahme der P.K. XII	125,0 mg
17.	Zunahme der P.K. XI	25,6 mg
18.	Zunahme der P.K. XV	21,2 mg
19.	Summe	514,7 mg

(15.–18.: in je etwa 48 Stdn.)

Tab. VIa. Zunahmen der Würfel W.K. 56, 62 und 63.

1. Zunahme der W.K. 56 u. 63 während d. Versuches	537,2 mg
2. Zunahme des W.K. 62 w. d. Vers. u. in weit. 7 Tagen	566,3 mg
3. Zunahme des W.K. 63 in weiteren 6 Tagen	508,3 mg
4. Zunahme des W.K. 56 in weiteren 6 Tagen	153,4 mg
5. Zunahme des W.K. 63 in weiteren 6 Tagen	94,2 mg
6. Zunahme des W.K. 62 in weiteren 6 Tagen	67,4 mg
7. Zunahme des W.K. 63 in weiteren 6 Tagen	45,4 mg
8. Zunahme des W.K. 62 in weiteren 6 Tagen	26,1 mg
9. Zunahme des W.K. 56 in weiteren 6 Tagen	39,7 mg
10. Zunahme des W.K. 63 in weiteren 6 Tagen	17,7 mg
11. Zunahme des W.K. 62 in weiteren 6 Tagen	14,5 mg
12. Zunahme des W.K. 55 in weiteren 6 Tagen	3,5 mg
13. Zunahme des W.K. 62 in weiteren 6 Tagen	4,0 mg
14. Zunahme des W.K. 55 in weiteren 2 Tagen	1,1 mg
15. Summe von Zeile 1—14	2,0788 g

zeigte dann eine Zunahme von 566,3 mg. Im folgenden wurden die Würfel alle sechs Tage gewechselt. Die angelagerten Substanzmengen der einzelnen Körper sind in der Tab. VI a aufgeführt. Diese Abklingungskurve strebt unter Berücksichtigung des Fehlers für P.K.-Wechsel einem Grenzwert von 520 mg = 0,0455% zu, bei dem eingehängte Würfel eine konstante Zunahme aufweisen, deren Betrag gleich dem Fehler für einen Körperwechsel ist. Als Ausgleich für vierzehnmaliges Öffnen sind zu der Differenz der möglichen Substanzabscheidung und der durch die Würfel insgesamt aufgenommenen *NaCl*-Menge 70 mg zugezählt worden. Daraus ergibt sich eine Grenzwert-Ü.S. von 531,4 mg = 0,04649% (Zeile 14 der Tab. VI). Die Prüfung dieses Wertes durch Aufnahme der Ü.S. mittels vier P.K. ergab 514,7 mg (Zeile 19 der Tab. VI). Die Differenz von 17 mg oder reichlich 3% zwischen beiden Beträgen ist größer als bei den übrigen Versuchen, bei denen sie stets kleiner als 2% gefunden wurde. In Anbetracht der großen Zahl von 14 Öffnungen und des dadurch bedingten hohen Ausgleichwertes von 70 mg und einer Gesamtversuchsdauer von drei Monaten ist diese Übereinstimmung der Werte aber als sehr gut zu betrachten. Unter Verwendung des Mittelwertes von 520 mg erstreckt sich der unwirksame Ü.S.-Bereich des Würfels demnach vom Sättigungspunkt bis zur Ü.S. von 0,045%.

Der Aufbau einer neuen Netzebene auf der vollständigen {100}-Fläche erfolgt nach M. Volmer (9) über die Bildung von zweidimensionalen Ebenenkeimen, die keine anomale Löslichkeit infolge ihrer Kleinheit mehr aufweisen dürfen. Zur Leistung der dazu notwendigen Arbeit ist ein bestimmte Ü.S. erforderlich. Ob dieser Schwellenwert [vgl. (5) (S. 1257)

mit der hier gefundenen oberen Grenze des unwirksamen Bereiches identisch ist, wurde bei der Schwierigkeit, den Einfluß des Lösungsmittels in Rechnung zu stellen, nicht geprüft. Das gefundene Ergebnis sagt natürlich nichts darüber aus, wie das Wachstum einer {100}-Fläche in seinen Einzelschritten erfolgt. Welche Vorstellung man auch wählt, — ob die Anlagerung einzelner Ionen, Ionenketten oder größerer Netzebenenkeime — immer muß eine bestimmte Energiemenge aufgebracht werden, damit der Anfang einer neuen Ebene sich bilden kann, da hierdurch stets nur ein Bruchteil der Energie des wiederholbaren Schrittes geliefert werden kann.

Um die Höhe der gefundenen Ü.S.-Grenze etwas sinnfällig darzustellen, sei hier die Größe eines Keimes berechnet unter Benutzung derjenigen abscheidbaren Substanzmenge, die sich in einem Raume von 10 Å Dicke, $\sim$ vier Ionenabständen von *NaCl*, über einer Würfelfläche ergibt. Die bei dem besprochenen Versuch verwendeten Würfel hatten eine Kantenlänge von etwa 12 mm. Nimmt man nun die Schichtdicke von 10 Å hinzu, die etwa der äußersten Reichweite der ordnenden Kräfte der Kristalloberfläche entspricht, so erhält man einen Raum von $1{,}2 \cdot 1{,}2 \cdot 10 \cdot 10^{-8}$ cm³. In diesem Volumen befinden sich bei 0,0455% Ü.S. $2{,}08 \cdot 10^{-8}$ mg abscheidbare Substanz. Daraus läßt sich ein würfeliger Keim von 2.125 μ Kantenlänge bilden, dem also keine anomale erhöhte Löslichkeit zukommt.

Der gefundene Grenzwert der Ü.S. gibt eine Maßzahl für die beim Normalenwachstum einer {100}-Fläche aufzuwendende Energie, die möglicherweise eine Abschätzung des Einflusses der energetischen Verhältnisse der isotropen Phase — besonders des Lösungsmittels — und ihrer Wechselwirkung mit dem Kristall gestattet. Dies darf man mit um so größerer Berechtigung annehmen, als, wie schon oben einmal betont wurde, zur Erklärung des Kristallwachstums die Verwendung idealer Baubedingungen weitgehendst erlaubt ist.

b) Typus I. In einer weiteren Versuchsreihe sollten die unwirksamen Ü.S.-Bereiche für einige Entwicklungsstadien des Typus I ermittelt werden. Beobachtungen an einer P.K., die infolge einer plötzlichen, unvorhergesehenen Unterbrechung der Arbeitszeit eine Wachstumsdauer von 16 Tagen hatte, änderten den ursprünglichen Plan ab. Die genannte P.K. war zur Bestimmung einer Rest-Ü.S. eingehängt und konnte insgesamt 176,8 mg aufnehmen, die sie auch restlos verzehrte. Sie hatte damit einen Bewuchs von 0,114 mg/mm² erreicht. Ähnliche Ergebnisse wurden später noch an zwei weiteren P.K. erhalten, die allerdings eine geringere Wachstumszeit von acht bzw. zehn Tagen aufwiesen. Dieser Befund leitete zu dem Schluß, daß den Stadien des Typus I keine unwirksamen Bereiche zukommen, sondern daß das Z.G. mit den schnell

wachsenden Flächenlagen es ermöglicht, die Rest-Ü.S. bis zum Sättigungspunkt hinunter aufzunehmen.

Hierfür war noch die Bestätigung durch Körper mit großem Bewuchs pro Oberflächeneinheit zu erbringen. Es wurde folgende Versuchsreihe zusammengestellt: P.K. X mit 0,175 mg/mm², W.K. 27 mit 0,3277 mg/mm², W.K. 24 mit 0,5562 mg/mm² und W.K. 6 mit 1,180 mg/mm². Die extremste Bedingung, die hier möglich war und den obengenannten Schluß einwandfrei bestätigen konnte, war die Aufnahme der durch einen P.K.-Wechsel bedingten geringen Ü.S. von etwa 5 mg beim Sättigungspunkt. Die Körper blieben jeweils zwei Tage im W.-Gef. Die gewogenen Zunahmen der einzelnen Körper sind: P.K. X 6,0 mg, W.K. 27 4,3 mg, W.K. 24 3,0 mg und W.K. 6 4,7 mg. Zwischen jede vorbewachsene Kugel wurde eine frische P.K. eingehängt, und dadurch stets der genaue Sättigungspunkt als Ausgangslage hergestellt. Es sei noch bemerkt, daß die hier gefundenen Zunahmen nicht vom Bohrkanal herrühren können, wie weiter oben zur Erklärung der Zunahmen der Würfel gesagt wurde, da besonders bei den älteren Stadien die Kanalöffnungen zugewachsen waren.

Eine Ausnahme hiervon machte der letzte Körper W.K. 6, dessen Durchbohrung geöffnet werden mußte, um eine neue Roßhaarschlinge anzubringen. Deshalb wurde mit diesem W.K. ein weiterer Versuch unternommen, um nach Schließung der Kanalöffnung durch Wachstum auch für ihn mit dem sehr polyedernahen Stadium den oben angeführten Schluß zu beweisen. In das W.-Gef. wurde ein Würfel eingehängt und die Luftdurchleitung mit einer Geschwindigkeit von 1,15 *l*/Std. angestellt. Nach 47,6 Stunden wurde der Versuch abgebrochen, der Würfel herausgenommen und W.K. 6 dafür eingehängt. Aus der entzogenen Wassermenge, die durch Wägung der Schwefelsäureapparate bestimmt wurde, wurde eine mögliche Substanzabscheidung von 493,1 mg berechnet. Der Würfel hatte 2,7 mg zugenommen, so daß beim Einhängen des Körpers W.K. 6 eine Rest-Ü.S. von 490,4 mg vorhanden war. Nach elf Tagen wurde dann W.K. 6 herausgenommen und zeigte eine Zunahme von 503,5 mg. Zieht man von diesem Wert 5 mg für einen P.K.-Wechsel ab, so ergibt sich die gefundene Rest-Ü.S. zu 498,5 mg. Der Unterschied zur berechneten Rest-Ü.S. ist wieder kleiner als 2%. Eine nachfolgende P.K. nahm 4,3 mg zu. W.K. 6 hat demnach die gesamte vorhandene Rest-Ü.S. bis hinunter zum Sättigungspunkt verzehrt.

Stadien des Typus I besitzen also wegen des Vorhandenseins von Z.G. keine unwirksamen Ü.S.-Bereiche. Aus der merkwürdigen Verteilung der Substanzmengen auf die einzelnen Körper der Abklingungskurve der Rest-Ü.S. des Versuches mit den W.K. 55 und 56 (vgl. Tab. IV)

war auf die Möglichkeit derartiger Bereiche geschlossen und für den Würfel bestätigt worden. Da die P.K. II, VI und X selbst aber zum Typus I gehören, war die abnehmende Größe ihrer Substanzaufnahme in Wirklichkeit nur durch die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt (vgl. S. 298).

c) Typus II. Ähnlich dem Verfahren zur Bestimmung der oberen Grenze des unwirksamen Ü.S.-Bereiches des Würfels, des Endkörpers des Wachstums aus wäßriger Lösung, wurde bei der Suche nach einem gleichen Ü.S.-Gebiet für Körper des Typus II — also W.K. mit II- oder III-Kombination — vorgegangen. Eine II-Kombination mit würfeligem Habitus stand im W.K. 58 zur Verfügung, über dessen Entwicklungsgang an Hand der Tab. II bereits berichtet worden ist. Dieser Körper wurde zum Verzehr einer Vorübersättigung von rund 700 mg 16 Tage in einem W.-Gef. belassen. Die abgeschiedene *NaCl*-Menge von 716,5 mg und die Gewichtszunahme von 6,3 mg einer nachfolgenden P.K. zeigen, daß praktisch die gesamte überschüssige Substanz vom W.K. 58 aufgenommen wurde. Dieses Ergebnis ist in der Hauptsache durch das Vorhandensein der {111}-Flächenlage bedingt — wie aus morphologischen Beobachtungen zu schließen ist — und nur zum geringsten Teil dem {100}-Gebiet zuzuschreiben, das hier abweichend von der Ausbildung am Endkörper, dem Würfel, noch Vizinalen aufweist.

Nach diesem Befund an einer II-Kombination entfiel ein weiterer Versuch mit einer III-Kombination, da zumindest das an ihr ausgebildete {111}-Gebiet eine gegebene Vorübersättigung bis zum Sättigungspunkt hinunter verbrauchen würde. Das Verhalten der {210}-Flächenlage allein wäre experimentell an einer Kombination von {100} mit {210} prüfbar, die aber infolge der Abstufung der geometrischen Verschiebungsgeschwindigkeiten an *NaCl* in reiner wäßriger Lösung nicht auftritt und auch nicht längere Zeit existenzfähig wäre. Aus dem molekularen Stufenbau der {210}-Lage ist aber mit Sicherheit zu schließen, daß sie zumindest in ähnlichem Maße wie die {111}-Fläche befähigt ist, jede vorgegebene Ü.S. aufzuheben.

Das Verhalten der verschiedenen Flächenlagen von *NaCl* gegenüber geringen Ü.S. ist eine schöne Bestätigung für die Wachstumstheorie nach W. Kossel und I. N. Stranski. Vollständige und unvollständige Flächen zeigen ein deutlich verschiedenes Verhalten. Das Wachstum der vollständigen {100}-Fläche (ohne Vizinalen!) in der Normalenrichtung, das am Endkörper, dem Würfel, gleichbedeutend mit Substanzaufnahme ist, geschieht über eine besondere Keimbildung, die eine bestimmte Mindest-Ü.S. verlangt [vgl. z. B. M. Volmer (9) (S. 108ff.)]. Unterhalb dieses Wertes erweist sich deshalb der Würfel gegenüber Ü.S. als passiv.

Auf eine solche Übersättigungsschwelle für das Wachstum der {100}-Flächen am reinen Würfel ist schon aus den Beobachtungen von A. Neuhaus (2) (S. 79) von K. Spangenberg (5) (S. 1226 und 1257) geschlossen worden. Nunmehr ist es aber möglich, durch die ausgeführten direkten Messungen ihren Wert genau anzugeben. Demgegenüber weisen die unvollständigen Flächen Anlagerungsstellen mit einem Energiegewinn auf, der nicht weit vom Betrag des wiederholbaren Schrittes am halben Kristall, der die Lage des Sättigungspunktes der Lösung bestimmt, entfernt ist. Hierdurch sind sie imstande, auf geringste Ü.S.-Änderungen anzusprechen bzw. vorhandene Ü.S. zu beseitigen.

Zusammenfassung der Ergebnisse.

1. An Hand von verschiedenen Stadien des Typus I konnte das von K. Spangenberg (5) aus den von A. Neuhaus (2) ausgeführten Messungen der geometrischen Verschiebungsgeschwindigkeiten erschlossene Ansteigen der wirksamen Ü.S. mit größerer Luftdurchleitungsgeschwindigkeit und mit fortschreitenden Wachstumsstadien durch Bestimmung der Rest-Ü.S. zahlenmäßig belegt werden. Die Rest-Ü.S. ist ein Maß für die wirksame Ü.S., die am Ende eines Versuches im W.-Gef. vorhanden ist.

2. Auch für Körper des Typus II wurde ein Ansteigen der wirksamen Ü.S. mit sinkender Zähligkeit der Kombination nachgewiesen. Stadien mit gleicher Zähligkeit der Kombination aber verschiedenem Größenverhältnis der Flächengebiete zeigten fast die gleiche Höhe der wirksamen Ü.S., so daß der Tracht ein größerer Einfluß zuzuschreiben ist als dem Habitus.

3. Für den Endkörper des Wachstums von *NaCl* aus wäßriger Lösung, den Würfel, wurde eine Rest-Ü.S. von 0,15% gefunden bei einer Luftdurchleitungsgeschwindigkeit von 1,1 *l*/Std. Der Würfel wies keinerlei Vizinalen mehr auf, wie eine goniometrische Vermessung zeigte.

4. Hängt man *NaCl*-Würfel, die frei von Vizinalen sind, bei verschiedenen Ü.S. in ein W.-Gef. ein, so findet man einen Bereich, in dem der eingehängte Körper keine Gewichtszunahme, also kein Wachstum zeigt. Dieser Bereich wurde »unwirksamer Ü.S.-Bereich« genannt. Für *NaCl* erstreckt sich dieses Gebiet vom Sättigungspunkt bis zur Ü.S. von 0,045%.

5. Bei der Suche nach einem gleichen Bereich für Körper des Typus I ergab sich, daß alle Stadien dieses Typus jede Ü.S. bis zum Sättigungspunkt hinunter verzehren. Wachstumskörpern des Typus I, die also noch Z.G. und somit Flächenlagen großer Wachstumsgeschwindigkeit aufweisen, kommt danach kein unwirksamer Ü.S.-Bereich zu.

6. Für W.K. des Typus II mit einer Kombination von {100} mit {111} wurde ebenfalls kein unwirksamer Ü.S.-Bereich gefunden. Daraus ergibt sich abweichend vom Verhalten der vollständigen {100}-Fläche das Vermögen der {111}-Lage, vorgegebene Ü.S. bis zum Sättigungspunkt hinab zu verbrauchen. Die gleiche Eigenschaft ist für die {210}-Lage aus den Anschauungen über das Kristallwachstum gemäß W. Kossel, I. N. Stranski und M. Volmer zu folgern.

7. Aus dem Gewichtsverlust von Würfeln, die beim Sättigungspunkt eingehängt waren, wurde geschlossen, daß der Abbau der {100}-Fläche bei geringsten Untersättigungen anscheinend der Theorie von W. Kossel und I. N. Stranski gemäß erfolgt. Ehe eine neue Netzebene angebrochen wird, wird wahrscheinlich die vorhergehende erst vollständig Kette für Kette abgefädelt, so daß die {100}-Flächenlage stets erhalten bleibt.

Vorliegende Arbeit wurde im Mineralogisch-Petrographischen Institut der Universität und der Technischen Hochschule Breslau auf Veranlassung von Herrn Professor Dr. K. Spangenberg ausgeführt. Es sei mir erlaubt, meinem hochverehrten Lehrer für seine Anregungen und sein stetes Interesse zu danken.

Literatur.

1. F. Gille und K. Spangenberg, Beiträge zur Trachtbeeinflussung des *NaCl* durch Harnstoff als Lösungsgenossen. Z. Kristallogr. **65** (1927) 204–250.
2. A. Neuhaus, Messungen von geometrischen Verschiebungsgeschwindigkeiten am *NaCl* und deren Abhängigkeit von Begrenzungsart, Konzentration und Lösungsgenossen. Z. Kristallogr. **68** (1928) 15–81.
3. H. Nitschmann, Die Morphologie der Anfangsstadien beim Wachstum von Steinsalzkugeln. Dissertation Breslau 1939.
4. K. Spangenberg, Neue Versuche zum Kristallwachstum von *NaCl*. Z. Kristallogr. **100** (1938) 82–85.
5. K. Spangenberg, Beiträge zur Erkenntnis des Kristallwachstums. Neues Jb. Mineral., Geol., Paläont. (A) Beilage-Bd. **57** (1928) 1197–1302 (Festschrift für O. Mügge).
6. S. W. Rösch, Über Reflexphotographie. Abhandl. d. math. phys. Kl. d. Sächsischen Akad. d. Wiss. Bd. XXXIX Nr. VI.
7. W. Schnorr, Über die Auflösung von Chlornatriumkristallen in harnstoffhaltigen Lösungen. Z. Kristallogr. **54** (1915) 289–331.
8. W. Schnorr, Über Wachstum von Auflösungskörpern und von Kugeln aus Steinsalz. Z. Kristallogr. **68** (1928) 1–14.
9. Volmer, M. Kinetik der Phasenbildung. Dresden und Leipzig, 1939.

Breslau, im September 1939.

Eingegangen am 10. November 1939.

Zur Persistenz der Feinausbildung der Flächen von *NaCl*-Wachstumskörpern.

Von **Kurt Spangenberg**, Breslau.

II. Mitteilung.

Die morphologische Entwicklung der Flächen von *NaCl*-Wachstumskörpern des Typus I bei hoher Übersättigung.

Von **Kurt Spangenberg** und **Günter Nitschmann**, Breslau.

Inhaltsübersicht.

Einleitung. Ziel der Arbeit 309
I. Die Persistenz der Feinausbildung.
a) Beschreibung der P.K. II, S. 310; b) Beschreibung der P.K. VI, S. 318;
c) Beschreibung der P.K. X, S. 333.
II. Vizinalenneigung und Übersättigung.
a) {100}-Gebiet, S. 335; b) {210}-Gebiet, S. 336; c) {111}-Gebiet, S. 338;
d) Breite der {210}-Ellipsen und der {111}-Ringe, S. 339.
III. Das {110}-Gebiet 341
Zusammenfassung der Ergebnisse 343

Einleitung.

Die vorliegende zweite Mitteilung der Arbeiten über die Persistenz der Feinausbildung der Flächen von *NaCl* berichtet über den Einfluß verschiedener Übersättigung (Ü.S.) und die dabei mögliche Änderung der Neigungen der Vizinalen.

Am *KAl*-Alaun beobachtete H. A. Miers (1) während des Wachstums mit dem Goniometer eine ständige Abweichung des Oktaederwinkels vom theoretisch geforderten Wert, die auf flachen Triakisoktaedern entsprechenden Vizinalen beruht. Er begründete dies Verhalten mit wechselnder Konzentration an der Kristalloberfläche. Später gelang es W. Butzlaff [veröffentlicht von K. Spangenberg (2) (S. 1221ff.)], die Neigung der Vizinalen auf {111} des *KAl*-Alauns mit der Ü.S., bei der sie entstanden sind, in Beziehung zu setzen. Er fand ein Steilerwerden der Vizinalen mit steigender Ü.S.

Die morphologische Ausbildung der Flächen von *NaCl*-Wachstumskörpern (W.K.) des Typus I ist durch die Messungen von H. Nitschmann (3) genau bekannt. Vizinalenbereiche ersetzen in allen Stadien die einfachen Flächenlagen, und dies gilt, wie orientierende Vorversuche zeigten, auch für die polyedrischen W.K. des Typus II. Nur für die Unter-

suchungen an W.K. des Typus I war die wirksame Ü.S. bekannt. Die dabei auftretenden Unterschiede sind aber nur gering, so daß keine Beziehung zwischen Vizinalenneigung und Ü.S. abgeleitet werden konnte.

Der hier eingeschlagene experimentelle Weg, Entwicklungsstadien zu erhalten, die bei hohen Ü.S. entstanden sind, besteht darin, eine vorgegebene Ü.S. nach Abschaltung der Luftdurchleitung zum Teil oder vollständig durch W.K. verzehren zu lassen. Dadurch werden alle möglichen Schwierigkeiten, die sich bei den sonst notwendigen, sehr großen Durchleitungsgeschwindigkeiten ergeben würden — z. B. unerwünschte Keimbildung am Rührer oder an der Lösungsoberfläche —, umgangen. Allerdings nimmt man dabei in Kauf, daß die Ü.S. während des Versuches absinkt und daß keine Möglichkeit besteht, die Geschwindigkeit der Substanzaufnahme zu regeln. Die Anlagerungsgeschwindigkeit ist dann — abgesehen vom Stadium des W.K. — hauptsächlich von der gegebenen Ü.S. abhängig.

Die notwendigen Angaben über Apparate und Arbeitsmethodik bei der Herstellung und Vermessung der untersuchten Körper sind in der Einleitung zur ersten Mitteilung über diese Reihe von Arbeiten zusammengestellt. Dort sind auch die in den Tabellen benutzte Beschreibung der Signale der goniometrischen Messungen und die Grenzen der Indizierung erklärt.

I. Die Persistenz der Feinausbildung.

Unsere Untersuchungen zu den einleitend genannten Fragen nach der Morphologie der W.K. des Typus I, die bei hoher Ü.S. gewachsen sind, und nach der Änderung der Vizinalenneigungen mit der Ü.S. wurden an den drei Körpern (Probekugeln) P.K. II, VI und X ausgeführt. Sie wurden nacheinander als frische Kugeln zum Verzehr einer gegebenen Ü.S. von 0,150% eingehängt. Die Tab. I enthält für diese P.K. neben der Wachstumszeit die Gewichtszunahme in mg, den Bewuchs in mg mm^2 und die Anfangs- und End-Ü.S. in %. Danach sind die P.K. II und VI durchschnittlich bei der vierfachen bzw. der doppelten Ü.S. gewachsen gegenüber den vergleichbaren Stadien der Reihe N von H. Nitschmann (3). Die Ausgangs-Ü.S. von 0,150% ist die bei unseren Versuchen bisher erreichte höchste Ü.S. Sie ist die Rest-Ü.S. eines vizinalenfreien *NaCl*-Würfels bei einer Luftdurchleitungsgeschwindigkeit von 4,4 l/Std. (vgl. I. Mitteilung in dieser Zeitschrift **102**, S. 296, Tab. III).

a) Beschreibung der P.K. II. Die schnellste Substanzaufnahme weist die P.K. II auf, und es ist erstaunlich, daß sie trotz der für eine Kugel recht hohen Ü.S. eine einwandfreie und völlig fehlerlose Flächen-

Tab. I.

Anfangs- und End-Ü.S. beim Wachstum von P.K. II, VI und X.

	W.-Dauer in Stdn.	Zunahme in mg	Bewuchs in mg/mm²	Anf.-Ü.S. in %	End-Ü.S. in %
P.K. II	25,6	584,0	0,6756	0,1501	0,0990
P.K. VI	46,9	687,2	0,6271	0,0990	0,0389
P.K. X	47,6	436,5	0,1750	0,0389	0,0026

ausbildung zeigt. Sie ist als IV-Kombination zu beschreiben, die zwischen {100} und {210} gemeinsame Kanten besitzt und deren {111}-Gebiet vollständig von einem Gürtel Zwischengebiet (Z.G.) umgeben ist. Im Vergleich mit den Stadien der Versuchsreihen K und N, deren Morphologie von H. Nitschmann (3) beschrieben ist, entspricht sie einer Entwicklung zwischen N 2 und N 3, wie aus der Zunahme pro Oberflächeneinheit ersichtlich ist[1]). Die goniometrische Vermessung, deren Einzelwerte für eine [001]-Zone in Tab. II und für eine [011]-Zone in Tab. III angegeben sind, zeigt, daß sich die Entwicklung der einzelnen Flächengebiete dem Stadium N 3 sehr eng anschließt.

Tab. II.

Goniometrische Vermessung der P.K. II in der Zone [001].

Beschreibung des Signals	Einstellung des Signals	Breite des Refl.-Geb.	Winkelabstand	Index
R	47° 25′		3° 40′	?
I	44° 40′		0° 55′	?
IIIzd	43° 45′	7° 20′	—	(010)
II	42° 50′		0° 55′	?
R	40° 05′		3° 40′	?
dunkel				
S!	34° 00′		9° 45′	~ ($\bar{1}$60)
dunkel				
Sb!	27° 50′		15° 55′	($\bar{2}$70)
dunkel				
R	22° 10′		21° 35′	~ ($\bar{2}$50)
IIza	19° 30′		24° 15′	~ ($\bar{4}$90)
IV	18° 25′		25° 20′	?
V	15° 45′	9° 30′	28° 00′	< ($\bar{5}$90)
IIza	14° 20′		29° 25′	~ ($\bar{4}$70)
R	12° 40′		31° 05′	($\bar{3}$50)
dunkel				
R Sbb	10° 10′		33° 35′	($\bar{2}$30)
R dunkel	8° 15′		35° 30′	($\bar{5}$70)

1) Vgl. I. Mitteilung, Tab. I., diese Zeitschrift **102**, S. 290.

Tab. II (Fortsetzung).

Beschreibung des Signals	Einstellung des Signals	Breite des Refl.-Geb.	Winkelabstand	Index
R, Sbb	349° 40′		35° 50′	$\sim (\bar{7}50)$
R	348° 25′		34° 35′	$< (\bar{1}\bar{0}.7.0)$
dunkel				
R	345° 50′		32° 00′	$(\bar{8}50)$
IIza	344° 30′		30° 40′	$\sim (\bar{5}30)$
V	343° 00′		29° 10′	$\ll (\bar{7}40)$
V	341° 35′	8° 50′	27° 45′	$\gg (\bar{9}50)$
IV	339° 40′		25° 50′	?
IIIza	338° 50′		25° 00′	?
R	337° 00′		23° 10′	$(\bar{7}30)$
dunkel				
S!	332° 50′		19° 00′	$\gg (\bar{3}\bar{1}0)$
dunkel				
S!	324° 50′		11° 00′	$\sim (\bar{5}\bar{1}0)$
dunkel				
R	317° 45′		3° 55′	?
V	315° 25′		1° 35′	?
V	315° 05′		1° 15′	?
II	314° 35′		0° 45′	?
IIIzd	313° 50′	7° 50′	—	$(\bar{1}00)$
II	313° 10′		0° 40′	?
V	312° 35′		1° 15′	?
R	309° 55′		3° 55′	?
dunkel				
S!	302° 40′		11° 10′	$(\bar{5}\bar{1}0)$
dunkel				
S!	295° 35′		18° 15′	$\sim (\bar{3}\bar{1}0)$
dunkel				
R	291° 50′		22° 00′	$\sim (\bar{5}\bar{2}0)$
V	290° 00′		23° 50′	$(\bar{9}\bar{4}0)$
IIIza	289° 05′		24° 45′	?
IV	287° 35′	10° 15′	26° 15′	$\sim (\bar{2}\bar{1}0)$
IIza	283° 55′		29° 55′	$(\bar{7}\bar{4}0)$
V	283° 05′		30° 45′	$\sim (\bar{5}\bar{3}0)$
R	281° 35′		32° 25′	$> (\bar{8}\bar{5}0)$
dunkel				
S!	279° 20′		34° 30′	$< (\bar{1}\bar{0}.\bar{7}.0)$
dunkel				
S!	259° 15′		35° 30′	$(\bar{5}\bar{7}0)$
dunkel				

Tab. II (Fortsetzung).

Beschreibung des Signals	Einstellung des Signals	Breite des Refl.-Geb.	Winkelabstand	Index
R	256° 50′		33° 05′	$\ll (\bar{2}\bar{3}0)$
IIza	254° 30′		30° 45′	$\sim (\bar{3}\bar{5}0)$
Vza	252° 10′	10° 25′	28° 25′	$(\bar{5}\bar{9}0)$
IIIza	251° 05′		27° 20′	?
IIza	248° 45′		25° 00′	?
R	246° 25′		22° 40′	$\ll (\bar{3}\bar{7}0)$
dunkel				
S!	242° 55′		19° 10′	?
dunkel				
S!	234° 55′		11° 10′	$(\bar{1}\bar{5}0)$
dunkel				
R	230° 30′		6° 45′	$\sim (\bar{1}\bar{9}0)$
I	224° 40′		0° 55′	?
IIIzd	223° 45′	11° 30′	—	$(0\bar{1}0)$
I	222° 55′		0° 50′	?
R	219° 00′		4° 45′	?
dunkel				
S!	211° 05′		12° 40′	$(2\bar{9}0)$
dunkel				
S!	204° 40′		19° 05′	?
dunkel				
R	202° 05′		21° 40′	$(2\bar{5}0)$
IIIza	198° 55′		24° 50′	?
III	197° 40′	10° 30′	26° 05′	$< (1\bar{2}0)$
III	195° 40′		28° 05′	$< (5\bar{9}0)$
IIza	194° 15′		29° 30′	$\sim (4\bar{7}0)$
R	191° 35′		32° 10′	$(5\bar{8}0)$
dunkel				
Bohrkanal				
Sb	188° 00′		35° 45′	$\sim (5\bar{7}0)$
dunkel				
R	166° 05′		32° 15′	$\sim (8\bar{5}0)$
IVza	163° 50′		30° 00′	$\sim (7\bar{4}0)$
II	162° 35′	9° 25′	28° 45′	$\sim (9\bar{5}0)$
IIIza	159° 25′		25° 35′	?
IIIza	158° 20′		24° 30′	?
R	156° 40′		22° 50′	$< (7\bar{3}0)$
dunkel				
S!	152° 10′		18° 20′	$(3\bar{1}0)$
dunkel				
V!	144° 05′		10° 15′	?
dunkel				

Tab. II (Fortsetzung).

Beschreibung des Signals	Einstellung des Signals	Breite des Refl.-Geb.	Winkelabstand	Index
R	137° 40′		3° 50′	?
V	135° 35′		1° 55′	?
II	135°05′	7° 50′	1° 15′	?
IIIzd	133° 50′		—	(100)
II	132° 45′		1° 05′	?
R	129° 50′		4° 00′	?
dunkel				
S!	122° 55′		10° 55′	< (510)
dunkel				
S!	115° 15′		18° 35′	(310)
dunkel				
R	112° 10′		21° 40′	(520)
IIza	108° 40′		25° 10′	?
III	107° 20′	11° 05′	26° 30′	(210)
IIIza	104° 15′		29° 35′	(740)
IVza	103° 10′		30° 40′	~ (530)
R	101° 05′		32° 45′	≫ (850)
dunkel				
S	100° 20′		33° 30′	~ (320)
dunkel				
V	81° 55′		38° 10′	~ (790)
dunkel				
R	77° 10′		33° 25′	~ (230)
V	76° 00′		32° 15′	~ (580)
IIza	74° 40′		30° 55′	(350)
IV	72° 50′	9° 35′	29° 05′	?
III	70° 30′		26° 45′	~ (120)
IIIza	69° 30′		25° 45′	?
R	67° 35′		23° 50′	(490)
dunkel				
S!	63° 30′		19° 45′	?
dunkel				
S!	56° 20′		12° 35′	(290)
dunkel				

Unter den einzelnen Reflexen des Würfelgebietes entspricht keiner der theoretischen {100}-Lage. An ihrer Stelle tritt in der [001]-Zone das Bild zweier übereinanderstehender Websky-Spalte auf, die von den Vizinalen aus der zur vermessenen senkrecht stehenden Zone herrühren. Daneben folgen dann in einem Abstand von etwa 1° die intensiven Hauptvizinalen. Das randliche Hellgebiet reicht bis etwa 4°, so daß sich eine Gesamtbreite des Würfelbereiches von durchschnittlich 8° ergibt. Beim Weiterdrehen in der [001]-Zone sind die Signale des {510} und {310} oder

eines ihrer Vertreter zu finden. Das Zeichen ! deutet an, daß diese Neigungen nur noch an den Subindividuen des Z.G. nördlich und südlich des Äquators der untersuchten Zone zu finden sind. Durch die Kantenbildung {100} : {210} sind sie aus dem eigentlichen Zonengürtel verdrängt worden. Das folgende {210}-Gebiet hat eine Winkelbreite von 9°—11°. In der Hälfte der vermessenen Fälle ist ein Reflex höchstens mittlerer Intensität zu beobachten, der der theoretischen Winkellage innerhalb der gewählten Grenzen entspricht. Die nächste Nachbarschaft ist durch eine Spaltbilderfolge gekennzeichnet, deren einzelne Signale sämtlich mit dem Symbol za zu versehen sind und deren Rand einen Abstand von 1°—2° zum {210}-Wert aufweist. Diese Lichterscheinung ist die intensivste des gesamten Bereiches und für ihn charakteristisch. Sie rührt nicht von reinen {*hk*0}-Vizinalen her, sondern von {*hk*0} sehr nahen {*hkl*}-Flächen. Mit deutlicher Trennung durch Dunkelheit folgen in dieser Zone die Signale des {320} und {750}, die die bevorzugten Neigungen der Vizinalen des {110}-Gebietes sind. Ein Reflex, der dem theoretischen {110}-Wert entsprechen würde, ist nicht vorhanden. Entgegen dem sonstigen Befund für ein derartiges Entwicklungsstadium macht hier der {110}-Bereich einen sehr geschlossenen, wirklich flächenhaften Eindruck und weist nur eine feine Streifung parallel der Zonenkante auf. Auch mit bloßem Auge läßt sich der pyramidale Aufbau erkennen.

Die Vermessung in der [011]-Zone ergibt für den Würfel eine Winkelbreite von 6°—8°. Das Reflexionsbild wird beherrscht von den lichtstarken Signalen der Hauptvizinalen, die einen gegenseitigen Abstand von etwa 2° aufweisen. Die Mitte zwischen ihnen entspricht der theoretischen {100}-Lage und wurde als Ausgangspunkt für die Berechnung der Winkelabstände der übrigen Reflexe benutzt. In der Arbeit von H. Nitschmann (3) wurden diese Signale als von {*hkk*}-Flächen oder wegen der Aufspaltung in za-Werte als von diesen sehr benachbarten {*hkl*}-Lagen stammend gedeutet. Eine Vermessung an einem Goniometer mit dem Spezialkollimator nach C. Pulfrich (4) zur Untersuchung kleiner und mangelhafter Kristallflächen zeigte, daß diese intensiven Reflexe fast ausschließlich von den großen {*hk*0}-Vizinalen herrühren. Die dazwischen liegenden und die sich nach außen anschließenden Spaltbilder — soweit sie im Hellbereich vermeßbar sind — gehören zu {*hkk*}-Flächen oder, wenn sie eine Aufspaltung erkennen lassen, zu diesen {*hkk*} sehr benachbarten {*hkl*}-Lagen.

Im weiteren Verfolg dieser Zone erscheinen dann die Spaltbilder des {911} und {755} oder ihrer Vertreter. Sie entstammen einer Unzahl von

Tab. III.

Goniometrische Vermessung der P.K. II in der Zone [011].

Beschreibung des Signals	Einstellung des Signals	Breite des Refl.-Geb.	Winkelabstand	Index
R	326° 35′		3° 05′	?
IIza	324° 40′		1° 10′	?
M	323° 30′	6° 15′	—	(100)
Iza	322° 35′		0° 55′	?
R	320° 20′		3° 10′	?
dunkel				
Sb	316° 30′		7° 00′	?
dunkel				
S	277° 50′		45° 40′	$>(75\bar{5})$
dunkel				
R	274° 50′		48° 40′	$(54\bar{4})$
IIIza	271° 30′		52° 00′	$(10.9.\bar{9})$
Vza	269° 45′		53° 45′	?
Vza	268° 40′		54° 50′	$(11\bar{1})$
Vza	267° 20′		56° 10′	?
IVza	266° 25′	13° 50′	57° 05′	$<(9.10.\bar{1}\bar{0})$
IV	264° 35′		58° 55′	$(67\bar{7})$
V	263° 35′		59° 55′	$>(56\bar{6})$
V	262° 55′		60° 35′	$(45\bar{5})$
R	261° 00′		62° 30′	$>(34\bar{4})$
dunkel				
R	237° 35′		85° 55′	$(1.10.\bar{1}\bar{0})$
IIIBd	236° 00′		87° 30′	?
grau		7° 45′		$(01\bar{1})$
IVBd	232° 00′		88° 30′	?
R	229° 50′		86° 20′	$>(\bar{1}.10.\bar{1}\bar{0})$
dunkel				
R	205° 00′		61° 30′	$\sim(\bar{7}9\bar{9})$
III	202° 30′		59° 00′	$\sim(\bar{6}7\bar{7})$
IIIza	201° 40′		58° 10′	$(\bar{7}8\bar{8})$
Vza	200° 05′	12° 35′	56° 35′	?
IIIza	195° 55′		52° 25′	$>(\bar{1}0.9.\bar{9})$
V	194° 45′		51° 15′	$\sim(87\bar{7})$
R	192° 25′		48° 55′	$>(5\bar{4}\bar{4})$
dunkelgrau				
S	185° 55′		42° 25′	?
dunkel				
S	151° 55′		8° 25′	$>(\bar{1}0.1.\bar{1})$
dunkel				

Tab. III (Fortsetzung).

Beschreibung des Signals	Einstellung des Signals	Breite des Refl.-Geb.	Winkelabstand	Index
R	146° 45′		3° 15′	?
V	145° 30′		2° 00′	?
Iza	144° 35′	7° 30′	1° 05′	?
ber.	143° 30′		—	(1̄00)
Iza	142° 25′		1° 05′	?
R	139° 15′		4° 15′	?
dunkel				
S	136° 25′		7° 05′	?
dunkel				
S	99° 20′		44° 10′	~ (1̄0.7̄.7)
grau				
R	95° 45′		47° 45′	(9̄77)
IV	93° 20′		50° 10′	~ (7̄66)
Vza	92° 30′		51° 00′	(8̄77)
IIza	91° 25′	13° 25′	52° 05′	~ (1̄0.9̄.9)
IIza	86° 00′		57° 30′	(9̄.1̄0.10)
V	84° 45′		58° 45′	(6̄77)
R	82° 20′		61° 10′	(7̄99)
dunkel				
R	56° 15′		87° 15′	?
IVBd	54° 55′		88° 35′	?
dunkelgrau		7° 10′		(011̄)
IVBd	51° 00′		87° 30′	?
R	49° 05′		85° 35′	(1̄99)
dunkel				
S	32° 20′		68° 50′	> (5̄99)
grau				
R	27° 00′		63° 30′	(7.1̄0.10)
V	25° 20′		61° 50′	~ (3̄44)
V	24° 25′		60° 55′	~ (7̄99)
IIza	21° 25′	14° 50′	57° 55′	(8̄99)
IIza	15° 05′		51° 35′	(9̄88)
R	12° 10′		48° 40′	(5̄44)
dunkel				
S	9° 45′		46° 15′	< (4̄33)
dunkel				
V	332° 15′		8° 45′	~ (9̄11)
dunkel				

winzigen Begrenzungselementen von Subindividuen, die über den gesamten Z.G.-Bereich zwischen {100} und {111} verstreut liegen und nach {100} bzw {111} hin gehäuft sind. Der Oktaederbereich zeigt fast keine ausgeprägte Ausbildung. Seine Winkelbreite ist sehr schwankend und

liegt hier zwischen 12,5° und 15°. Sie umfaßt ungefähr das Gebiet von {544} bis {443}. Die dem theoretischen {111}-Pol nächsten Signale zeigen eine Aufspaltung in za-Werte, deren Grenze bei {988} bzw. {998} liegt. In diesem inneren Bereich ist eine Häufung der Werte festzustellen. Im Z.G. zwischen {111}- und {110}-Gebiet sind keine vermeßbaren Signale zu finden. Die nächstfolgenden Reflexe gehören zu den Vizinalen des {110}-Bereiches, der die Neigung bis {10.10.1} oder {991} umfaßt. Die eigentliche {110}-Lage ist meist durch einen lichtschwachen Graubereich gekennzeichnet.

b) Beschreibung der P.K. VI. Der Vergleich der Zunahmen pro Oberflächeneinheit läßt aus den ähnlichen Werten für P.K. VI und II eine weitgehende Übereinstimmung in der Entwicklung vermuten. Eine

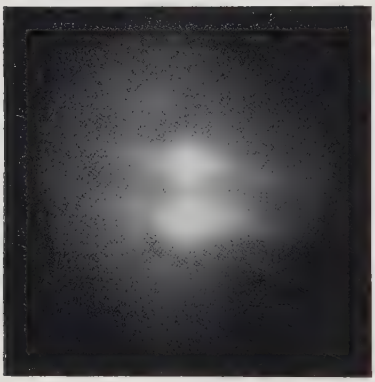

Fig. 1.
Spaltbild eines Glasspiegels.

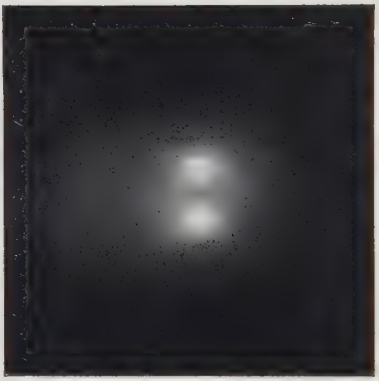

Fig. 2. Spaltbild einer {100}-Fläche eines ausgeheilten Würfels.

äußerliche Betrachtung bestätigt dies, jedoch ist das {110}-Gebiet hier wesentlich größer ausgebildet, so daß es sich gut zur photographischen Wiedergabe eignet. Die End-Ü.S. von 0,0389% entspricht sehr nahe der Rest-Ü.S. des Stadiums N 3. Die Einzelwerte der goniometrischen Vermessung für eine [001]- und für eine [011]-Zone sind in den Tab. IV und V zu finden.

Von den Flächengebieten dieses Körpers stammen die Reflektogramme, die hier kurz besprochen seien. Zum Vergleich sind das Spaltbild eines Glasspiegels in Fig. 1 und in Fig. 2 das Reflexbild einer {100}-Fläche eines *NaCl*-Würfels, und zwar des W.K. 55 vorangestellt. Das einzige vorhandene Spaltbild beweist ebenso wie die goniometrische Vermessung, daß keinerlei Vizinalen mehr auf diesen {100}-Flächen vorhanden sind. Bei den folgenden Aufnahmen der Bereiche einer [001]-

Tab. IV.

Goniometrische Vermessung der P.K. VI in der Zone [001].

Beschreibung des Signals	Einstellung des Signals	Breite des Refl.-Geb.	Winkelabstand	Index
R	43° 30′		4° 50′	?
III	41° 00′		2° 20′	?
IVzd	38° 40′	10° 55′	—	$(\bar{1}00)$
I	37° 15′		1° 25′	?
R	32° 35′		6° 05′	$> (\bar{1}0.\bar{1}.0)$
dunkel (weiterhin scheinen noch Schimmer vorhanden zu sein)				
R	15° 50′		22° 50′	$< (\bar{7}30)$
II	14° 00′		24° 40′	?
IVza	13° 45′	9° 10′	24° 55′	?
IV	12° 15′		26° 25′	$(\bar{2}\bar{1}0)$
Vza	10° 05′		28° 35′	$(\bar{9}\bar{5}0)$
R	6° 40′		32° 00′	$(\bar{8}\bar{5}0)$
dunkel [nicht vermeßbarer Schimmer bei etwa $(\bar{3}\bar{2}0)$]				
S	349° 30′		41° 50′	$(\bar{9}.\bar{1}\bar{0}.0)$
dunkel				
R	340° 45′		32° 00′	$(\bar{5}\bar{8}0)$
Vza	338° 10′		29° 25′	$\sim (\bar{4}\bar{7}0)$
IV	335° 00′	8° 35′	26° 15′	$\sim (\bar{1}\bar{2}0)$
Vza	334° 10′		25° 25′	?
R	332° 10′		23° 25′	$\sim (\bar{3}\bar{7}0)$
dunkel				
S!	327° 35′		18° 50′	$> (\bar{1}\bar{3}0)$
dunkel				
S!	319° 10′		10° 25′	?
dunkel				
R	312° 40′		3° 55′	?
I	310° 00′		1° 15′	?
IIzd	308° 45′	8° 50′	—	$(0\bar{1}0)$
II	307° 15′		1° 30′	?
R	303° 50′		4° 55′	?
dunkel				
S!	298° 05′		10° 40′	$\ll (1\bar{5}0)$
dunkel				
R	287° 45′		21° 00′	$> (3\bar{8}0)$
V	285° 30′		23° 15′	$(3\bar{7}0)$
IIIza	284° 10′		24° 35′	$\gg (4\bar{9}0)$
V	282° 50′	10° 30′	25° 55′	$\ll (1\bar{2}0)$
V	281° 15′		27° 30′	?
IVza	279° 15′		29° 30′	$\sim (4\bar{7}0)$
R	277° 15′		31° 30′	$< (5\bar{8}0)$
dunkel				

Tab. IV (Fortsetzung).

Beschreibung des Signals	Einstellung des Signals	Breite des Refl.-Geb.	Winkelabstand	Index
Sbb	263° 15′		44° 35′	$< (1\bar{1}0)$
dunkel				
R	250° 35′		31° 45′	$\sim (8\bar{5}0)$
V	248° 40′		29° 50′	$(7\bar{4}0)$
IVza	247° 35′		28° 45′	$\sim (9\bar{5}0)$
III	246° 30′	8° 55′	27° 40′	?
III	244° 35′		25° 45′	?
IVza	244° 15′		25° 25′	?
IIza	243° 35′		24° 45′	?
R	241° 40′		22° 50′	$< (7\bar{3}0)$
dunkel				
S!	229° 15′		10° 25′	?
dunkel				
R	223° 30′		4° 40′	?
I	220° 50′		2° 00′	?
IIzd	218° 50′	9° 05′	—	(100)
I	217° 15′		1° 35′	?
R	214° 25′		4° 25′	?
dunkel				
S!	207° 40′		11° 10′	(510)
dunkel				
S!	200° 35′		18° 15′	$\sim (3\bar{1}0)$
dunkel				
R	195° 40′		23° 10′	(730)
IIIza	193° 55′		24° 55′	?
V	191° 30′	7° 35′	27° 20′	?
IIIza	190° 15′		28° 35′	(950)
R	188° 05′		30° 45′	$\sim (5\bar{3}0)$
dunkel				
V	179° 25′		39° 25′	$< (6\bar{5}0)$
grau				
M	169° 55′	16° 20′	41° 05′	(780)
grau				
V	163° 05′		34° 15′	$\gg (2\bar{3}0)$
dunkel				
R	159° 30′		30° 40′	$\sim (3\bar{5}0)$
V	158° 10′		29° 20′	$< (4\bar{7}0)$
IIIza	157° 25′		28° 35′	$(5\bar{9}0)$
IV	155° 55′	8° 00′	27° 05′	?
IV	155° 10′		26° 20′	$\sim (1\bar{2}0)$
IVza	154° 10′		25° 20′	?
III	153° 35′		24° 45′	?
R	151° 30′		22° 40′	$\ll (3\bar{7}0)$
dunkel				

Tab. IV (Fortsetzung).

Beschreibung des Signals	Einstellung des Signals	Breite des Refl.-Geb.	Winkelabstand	Index
V! dunkel	138° 55′		10° 05′	≫ (160)
R	133° 40′		4° 50′	?
I	131° 15′		2° 25′	?
IIzd	128° 50′	8° 50′	—	(010)
I	127° 00′		1° 50′	?
III	126° 25′		2° 25′	?
R	124° 50′		4°.00′	?
dunkel				
S! dunkel	117° 45′		11° 05′	~ ($\bar{1}$50)
S! dunkel	110° 25′		18° 25′	($\bar{1}$30)
R	107° 10′		21° 40′	($\bar{2}$50)
III	104° 00′		24° 50′	?
IVza	103° 15′	9° 30′	25° 35′	?
Vbza	100° 15′		28° 35′	($\bar{5}$90)
V	99° 15′		29° 35′	($\bar{4}$70)
R	97° 40′		31° 10′	~ ($\bar{3}$50)
dunkel				
V grau	93° 00′		35° 50′	~ ($\bar{5}$70)
M grau	83° 35′	19° 45′	44° 55′	($\bar{1}$10)
V dunkel	73° 15′		34° 35′	< ($\bar{1}\bar{0}$.7.0)
R	69° 55′		31° 25′	> ($\bar{5}$30)
V	68° 35′		30° 05′	~ ($\bar{7}$40)
V	68° 05′		29° 35′	($\bar{7}$40)
IVza	67° 05′	8° 35′	28° 35′	($\bar{9}$50)
V	65° 10′		26° 40′	($\bar{2}$10)
IVza	63° 25′		24° 55′	?
R	61° 20′		22° 50′	< ($\bar{7}$30)
dunkel				
S! dunkel	48° 50′		10° 20′	?

Zone der P.K. VI sind stets Spaltbild und Lochbild nebeneinander gestellt. Die Lochbilder sind naturgemäß lichtstärker und zeigen ihre Hellpunkte gerade dort, wo bei Verwendung des Websky-Spaltes die engsten und somit lichtschwächsten Stellen liegen. In Fig. 3 ist der Innenteil des Würfelbereiches wiedergegeben. Er zeigt das mittlere zd-Bild mit dem Dunkelstreifen zwischen den übereinanderstehenden Reflexen und

seitlich davon die intensiven Signale der Hauptvizinalen. Das entsprechende Lochbild (Fig. 4) zeigt noch schwache Lichtbänder, die von den Hellpunkten ausgehend sich in die Zonengürtel erstrecken. Auf beiden Bildern fehlt jegliche Andeutung eines Reflexes, der der wahren {100}-Lage entsprechen würde.

Die beiden folgenden Aufnahmen 5 und 6 zeigen die typische innere Lichtfigur des {210}-Gebietes. In den Tabellen entspricht sie dem durch eine Klammer hinter den Intensitäts- und Aufspaltungssymbolen gekennzeichneten Sonderbereich. Die Hauptintensität liegt in den seitlichen Rändern der Ellipsen. Sie entspricht den charakteristischen Hauptvizinalen, die etwa 1° vom theoretischen Pol entfernt sind. Die Aufspaltung in za-Werte zeigt, daß diese Vizinalen nicht der Zone selbst angehören, sondern sehr benachbarte $\{hkl\}$-Flächen sind. Aus der Form der Lichtfigur als Ellipse ist noch ersichtlich, daß die steileren Vizinalen im Zonengürtel liegen, während die schwach geneigten nördlich und südlich davon zu finden sind. Die Ursache hierfür ist vermutlich in der Wirksamkeit der strukturgegebenen Netzgeraden zu suchen, auf deren Bedeutung W. Kossel (5) hingewiesen hat. Die Netzgeraden parallel der Zonenachse können durch Anlagerung, die fast dem »wiederholbaren Schritt« entspricht, sich leicht ausbilden und liefern eine weitergehende Einebnung, als es in der dazu senkrechten Richtung der Fall sein kann, für die infolge der nach I. N. Stranski (6) anzunehmenden molekularen Treppenstufen dieser »wiederholbare Schritt« nicht möglich ist.

Ein ganz anderes Bild liefert das {110}-Gebiet. Fig. 7 zeigt als Spaltbild drei horizontale Balken, von denen der mittlere durch Überlagerung der Spaltbildenden doppelt lichtstark ist. Das Lochbild (Fig. 8) hat dementsprechend zwei Horizontalen. Die Fig. umfassen nicht mehr die etwa {750} entsprechenden Signale der Vizinalen der [001]-Zone, die meist von dem hier abgebildeten zentralen Bereich durch Dunkelheit getrennt sind. Die Balken der Lichtfigur rühren von $\{hhl\}$-Flächen bzw. von diesen sehr benachbarten $\{hkl\}$-Lagen her, die also die nächste Nachbarschaft des {110}-Pols bilden.

Diese Aufspaltung der Signale in za-Werte an den Polen des {210} bzw. {110} entspricht nicht der Feststellung von W. Kossel (5) (S. 658) in seinem Abschnitt über Vizinalen, daß »die Richtung des Gefälles scharf festliegt: es weist entlang einer Zone, steht also senkrecht zu einer Kante, die die Vizinalen mit der Hauptfläche gemeinsam haben«. Dies zeigt, daß dieses von W. Kossel hauptsächlich aus Beobachtungen an Metalleinkristallen abgeleitete Ergebnis nicht uneingeschränkt auf das heteropolare Gitter des *NaCl*-Typs übertragbar ist, trotzdem auch hier

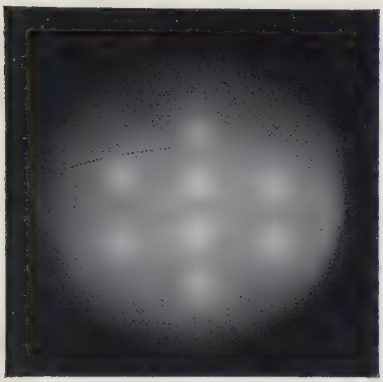

Fig. 3.

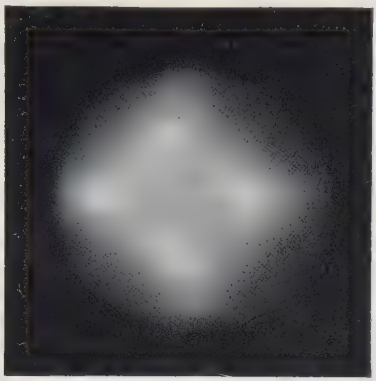

Fig. 4.

Fig. 3 und 4. Spalt- und Lochbild eines {100}-Bereiches in der Zone [001].

Fig. 5.

Fig. 6.

Fig. 5 und 6. Spalt- und Lochbild eines {210}-Bereiches in der Zone [001].

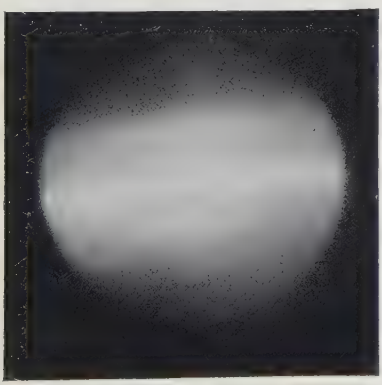

Fig. 7.

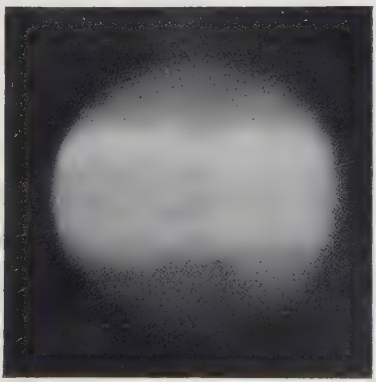

Fig. 8.

Fig. 7 und 8. Spalt- und Lochbild eines {110}-Bereiches in der Zone [001].

Tab. V.

Goniometrische Vermessung der P.K. VI in der Zone [0$\bar{1}$1].

Beschreibung des Signals	Einstellung des Signals	Breite des Refl.-Geb.	Winkelabstand	Index
R	112° 25′		3° 05′	?
III	111° 00′		1° 40′	?
I	110° 25′		1° 05′	?
ber.	109° 20′	7° 05′	—	(100)
I	108° 15′		1° 05′	?
III	107° 35′		1° 45′	?
R	105° 20′		4° 00′	?
dunkel				
S	101° 25′		7° 55′	(10.1.1)
dunkel				
S	72° 25′		36° 55′	?
dunkel				
R	60° 45′		48° 35′	(544)
III	58° 05′		51° 15′	~ (877)
Iza	56° 10′		53° 10′	?
V	53° 40′	12° 15′	55° 40′	?
IIza	52° 35′		56° 45′	?
III	51° 15′		58° 05′	(788)
R	48° 30′		60° 50′	~ (455)
dunkel				
S	43° 25′		65° 55′	~ (588)
dunkel				
R	27° 50′		81° 30′	> (299)
grau				
III	20° 25′		88° 55′	?
grau		19° 15′		
III	17° 20′		88° 50′	?
grau				
R	8° 35′		80° 05′	($\bar{1}$44)
dunkel				
V	349° 35′		61°05′	($\bar{7}$99)
Vza	348° 50′		60° 20′	($\bar{4}$55)
V	348° 25′		59° 55′	> ($\bar{5}$66)
Vza	347° 35′		59° 05′	< ($\bar{5}$66)
V	346° 45′		58° 15′	($\bar{7}$88)
III	346° 20′		57° 50′	($\bar{8}$99)
IVza	345° 55′	10° 55′	57° 25′	($\bar{9}$.10.10)
V	344° 45′		56° 15′	?
Vza	343° 05′		54° 35′	($\bar{1}$11)
IVza	341° 35′		53° 05′	?
V	340° 10′		51° 40′	~ ($\bar{1}$0.9.9)
R	338° 40′		50° 10′	~ ($\bar{7}$66)
dunkel				

Tab. V (Fortsetzung).

Beschreibung des Signals	Einstellung des Signals	Breite des Refl.-Geb.	Winkelabstand	Index
Vb	296° 40′		8° 10′	$(\bar{1}\bar{1}0.1.1)$
dunkel				
R	293° 20′		4° 50′	?
Iza	289° 50′		1° 20′	?
ber.	288° 30′	9° 45′	—	$(\bar{1}00)$
Iza	287° 15′		1° 15′	?
R	283° 35′		4° 55′	?
dunkel				
S	279° 20′		9° 10′	$\sim(\bar{9}\bar{1}\bar{1})$
dunkel				
S	240° 55′		47° 35′	$(\bar{9}\bar{7}\bar{7})$
grau				
R	237° 45′		50° 45′	$\sim(\bar{7}\bar{6}\bar{6})$
IIIza	236° 20′		52° 10′	$\sim(\bar{1}\bar{1}0.\bar{9}.\bar{9})$
IIIza	231° 45′	10° 40′	56° 45′	?
Folge von Reflexen				
IV	229° 20′		59° 10′	$\sim(\bar{5}\bar{6}\bar{6})$
R	227° 05′		61° 25′	$\sim(\bar{7}\bar{9}\bar{9})$
dunkel				
V	223° 30′		65° 00′	$\sim(\bar{2}\bar{3}\bar{3})$
dunkel				
R	207° 00′		81° 30′	$<(\bar{1}\bar{5}\bar{5})$
grau				
IV	200° 40′		87° 50′	?
grau		19° 15′		
IV	196° 35′		87° 15′	?
grau				
R	187° 45′		78° 25′	$(2\bar{7}7)$
dunkel				
S	172° 55′		63° 35′	$(7.\bar{1}\bar{1}0.\bar{1}\bar{1}0)$
dunkel				
R	169° 45′		60° 25′	$(4\bar{5}\bar{5})$
IV	167° 20′		58° 00′	$(8\bar{9}\bar{9})$
IIIza	165° 20′		56° 00′	?
IIIza	161° 45′	15° 15′	52° 25′	$\gg(10.\bar{9}.\bar{9})$
IVza	161° 00′		51° 40′	$(9\bar{8}\bar{8})$
V	159° 50′		50° 30′	$(7\bar{6}\bar{6})$
V	158° 45′		49° 25′	$\sim(6\bar{5}\bar{5})$
R	154° 30′		45° 10′	$(7\bar{5}\bar{5})$
dunkel				
S	116° 50′		7° 30′	$\ll(10.\bar{1}.\bar{1})$
dunkel				

in der [001]-Richtung eine bevorzugte Kettenrichtung vorliegt. Berücksichtigt man, daß auf der Würfelfläche eindeutig $\{hk0\}$-Vizinalen vorhanden sind und daß die Reflexe außerhalb der Innenbereiche der {100}-, {210}- und {110}-Gebiete keine Aufspaltung zeigen, also die Forderung des Satzes von W. Kossel erfüllen, so muß man für *NaCl* der nächsten Umgebung der Pole von {210} bzw. {110} eine Sonderstellung einräumen, die wohl auf die besondere Art ihrer molekularen Treppenstufen zurückgeführt werden muß. Bemerkenswert bleibt außerdem noch, wenn man von dem gesamten {111}-Gebiet mit seinen Vizinalen absieht, das Auftreten von $\{hkk\}$- oder diesen sehr nahen $\{hkl\}$-Vizinalen auf der Würfelfläche in der Zone [011]. Man vergleiche dazu die Bilder 78—81 von H. Nitschmann (3), die der Aufnahmetechnik nach den Glanzbereichen von W. Kossel entsprechen. Diese Flächenneigungen rühren wohl von der gegenseitigen Beeinflussung der beiden sich kreuzenden ausgezeichneten Kettenrichtungen her[1]).

In der [011]-Zone hat der Würfel als typisches Merkmal zwei Paare übereinanderstehender Spaltbilder, wie Fig. 9 zeigt. Sie stammen von den großen $\{hk0\}$-Vizinalen. Besonders bei dem zugehörigen Lochbild (Fig. 10) sind dann noch zwischen den vier markanten Hellpunkten weitere Reflexpunkte zu finden, die den wesentlich kleiner ausgebildeten $\{hkk\}$-Vizinalen entsprechen. Wieder fehlt eine Reflexwirkung der theoretischen {100}-Lage.

Eine wesentlich andere Lichtfigur zeigt der Oktaederbereich. Das Spaltbild besteht aus zwei sich durchdringenden verschwommenen Ringen, die in Fig. 11 zu erkennen sind. Der Ring des entsprechenden Lochbildes (Fig. 12) hat gegen den dunklen Kern eine deutliche Grenze, während nach außen hin stellenweise die Helligkeit keinen Abschluß aufweist. Dieses Bild entspricht vollständig dem goniometrischen Befund, der das Oktaedergebiet als einen aus allseitig geneigten Vizinalen aufgebauten Kegel beschreiben muß, der keine derart ausgezeichneten Lagen und Hauptvizinalen aufzuweisen hat, wie sie abgesehen vom Würfel auch am {210}-Pol auftreten. Hieran läßt sich erkennen, daß ganz entsprechend den von I. N. Stranski (6) bereits entwickelten Vorstellungen keinerlei bevorzugte Kettenrichtung vorhanden ist, die der {111}-»Fläche« eine charakteristische Anisotropie verleihen könnte.

Die beiden letzten Aufnahmen dieser Serie (Fig. 13 und 14) gehören zum {110}-Gebiet. Die $\{hhl\}$-Vizinalen und ihre benachbarten $\{hkl\}$-

1) Es muß einer späteren Mitteilung vorbehalten bleiben, auf die Beziehungen zwischen der molekulartheoretischen Entwicklung der »Flächen« und ihrer experimentell ermittelten persistenten Feinausbildung ausführlich einzugehen [vgl. (7) S. 85)].

Fig. 9.

Fig. 10.

Fig. 9 und 10. Spalt- und Lochbild eines {100}-Bereiches in der Zone [011].

Fig. 11.

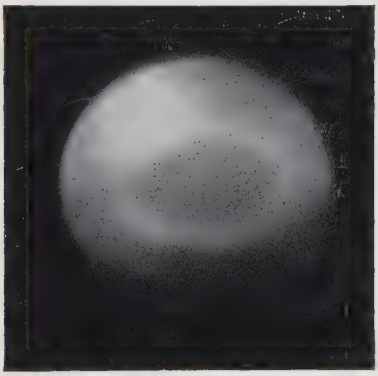

Fig. 12.

Fig. 11 und 12. Spalt- und Lochbild eines {111}-Bereiches in der Zone $\bar{}$[011].

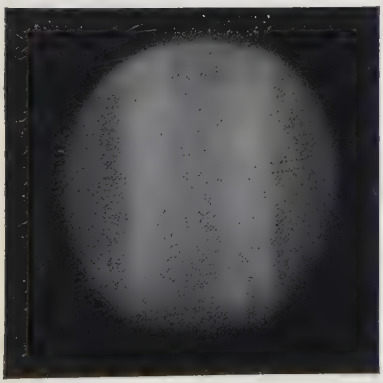

Fig. 13.

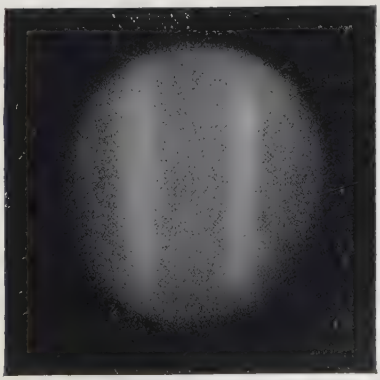

Fig. 14.

Fig. 13 und 14. Spalt- und Lochbild eines {110}-Bereiches in der Zone [011].

Tab. VI.

Goniometrische Vermessung der K.P. X in der Zone [100].

Beschreibung des Signals	Einstellung des Signals	Breite des Refl.-Geb.	Winkelabstand	Index
R	57° 20′		14° 30′	$>(041)$
V	54° 00′		11° 10′	(051)
grau				
R	48° 35′		5° 45′	$(0.10.1)$
III	45° 35′		2° 45′	?
IIIzd	42° 50′	10° 55′	—	(010)
III	40° 05′		2° 45′	?
V	38° 25′		4° 25′	?
R	37° 40′		5° 10′	$\ll(0.10.\bar{1})$
grau				
V	32° 00′		10° 50′	$<(05\bar{1})$
dunkel				
S	27° 05′		15° 45′	$\sim(07\bar{2})$
dunkel				
V	23° 40′		19° 10′	?
IV	22° 05′		20° 45′	$\sim(08\bar{3})$
IIIza	20° 05′		22° 45′	$<(07\bar{3})$
V	18° 50′	11° 35′	24° 00′	$(09\bar{4})$
IVza	16° 45′		26° 05′	$<(02\bar{1})$
IIza	14° 50′		28° 00′	$<(09\bar{5})$
R	12° 05′		30° 45′	$\sim(05\bar{3})$
dunkel				
Sbb	10° 15′		32° 35′	$\ll(08\bar{5})$
	8° 20′		34° 30′	$<(0.10.\bar{7})$
dunkel				
S	1° 35′		41° 15′	$(08\bar{7})$
dunkel				
Vbb	349° 35′		36° 45′	$(03\bar{4})$
	344° 45′		31° 55′	$(05\bar{8})$
dunkel				
R	342° 05′		29° 15′	$<(04\bar{7})$
IIza	340° 35′		27° 45′	?
Vza	338° 45′		25° 55′	?
IIIza	337° 05′	13° 10′	24° 15′	$\sim(04\bar{9})$
IIIza	334° 50′		22° 00′	$\sim(02\bar{5})$
V	328° 55′		16° 05′	$\sim(02\bar{7})$
dunkel				
IV	324° 50′		12° 00′	$\ll(02\bar{9})$
grau				
IV	320° 15′		7° 25′	$\sim(01\bar{8})$
grau				

Tab. VI (Fortsetzung).

Beschreibung des Signals	Einstellung des Signals	Breite des Refl.-Geb.	Winkelabstand	Index
R	318° 35′	11° 40′	5° 45′	$(0.1.\bar{1}\bar{0})$
V	317° 30′		4° 40′	?
III	315° 40′		2° 50′	?
IIIzd	312° 50′		—	$(00\bar{1})$
III	310° 40′		2° 10′	?
R	306° 55′		5° 55′	$\sim (0.\bar{1}.\bar{1}\bar{0})$
grau				
V	302° 40′		10° 10′	?
R	299° 20′		13° 30′	$\ll (0\bar{1}\bar{4})$
dunkel				
S	297° 35′		15° 15′	$\ll (0\bar{2}\bar{7})$
grau				
R	295° 05′	13° 05′	17° 45′	?
Vza	293° 55′		18° 05′	$< (0\bar{1}\bar{3})$
IVza	292° 45′		20° 05′	$< (0\bar{3}\bar{8})$
IVza	290° 05′		22° 45′	$< (0\bar{3}\bar{7})$
IVza	287° 50′		25° 00′	?
IIIza	285° 40′		27° 10′	?
IIza	284° 50′		28° 00′	$< (0\bar{5}\bar{9})$
R	282° 00′		30° 50′	$(0\bar{3}\bar{5})$
dunkel				
Sb	276° 45′		36° 05′	$\gg (0\bar{5}\bar{7})$
dunkel				
R	262° 55′		40° 00′	$\sim (0\bar{6}\bar{5})$
V	259° 35′		36° 40′	$\sim (0\bar{4}\bar{3})$
R	256° 50′		33° 55′	$\sim (0\bar{3}\bar{2})$
dunkel				
R	253° 20′	14° 50′	30° 25′	$\ll (0\bar{5}\bar{3})$
IV	251° 25′		28° 30′	$(0\bar{9}\bar{5})$
IIza	249° 40′		26° 45′	$\sim (0\bar{2}\bar{1})$
IVza	249° 00′		26° 05′	?
IVza	247° 30′		24° 35′	?
IVza	244° 40′		21° 45′	$(0\bar{5}\bar{2})$
IIIza	243° 20′		20° 25′	$(0\bar{8}\bar{3})$
Vza	241° 55′		19° 00′	?
IV	241° 05′		18° 10′	$\sim (0\bar{3}\bar{1})$
R	238° 30′		15° 35′	$< (0\bar{7}\bar{2})$
dunkel				
R	236° 00′		13° 05′	?
IV	233° 50′		10° 55′	$< (0\bar{5}\bar{1})$
R	232° 50′		9° 55′	$> (0\bar{6}\bar{1})$
dunkel				

Tab. VI (Fortsetzung).

Beschreibung des Signals	Einstellung des Signals	Breite des Refl.-Geb.	Winkelabstand	Index
R	229° 25′		6° 30′	$(0\bar{9}\bar{1})$
V	226° 15′		3° 20′	?
III	225° 25′		2° 30′	?
IIIzd	222° 55′	13° 25′	—	$(0\bar{1}0)$
II	221° 20′		1° 35′	?
III	219° 10′		3° 45′	?
V	216° 00′		6° 55′	$\sim(0\bar{8}1)$
dunkel				
Sb	212° 45′		10° 10′	?
	210° 40′		12° 15′	$\sim(0\bar{9}2)$
dunkel				
Vb	206° 45′		16° 10′	$\sim(0\bar{7}2)$
grau				
R	202° 50′		20° 05′	$<(0\bar{8}3)$
IV	201° 10′		21° 45′	$(0\bar{5}2)$
IIza	200° 15′		22° 40′	?
IIza	198° 30′		24° 25′	$<(0\bar{9}4)$
IVza	196° 55′	11° 05′	26° 00′	?
IIIza	196° 05′		26° 50′	$\sim(0\bar{2}1)$
IIza	194° 55′		28° 00′	$<(0\bar{9}5)$
V	194° 05′		28° 50′	$\sim(0\bar{9}5)$
V	191° 45′		31° 10′	$\sim(0\bar{5}3)$
dunkel				
R	188° 15′		34° 40′	$\sim(0.\bar{1}\bar{0}.7)$
V	186° 40′		36° 15′	?
dunkel				
SBd	177° 45′		44° 50′	$(0\bar{1}1)$
dunkel				
S	168° 35′		35° 40′	$(0\bar{5}7)$
dunkel				
R	164° 10′		31° 15′	$\sim(0\bar{3}5)$
IIza	160° 50′		27° 55′	$\ll(0\bar{5}9)$
IIIza	160° 25′		27° 30′	?
IVza	158° 45′		25° 50′	?
V	155° 45′	15° 05′	22° 50′	$<(0\bar{3}7)$
IIIza	154° 50′		21° 55′	$(0\bar{2}5)$
V	151° 30′		18° 35′	$(0\bar{1}3)$
V	149° 05′		16° 10′	$\sim(0\bar{2}7)$
dunkel				
R	145° 15′		12° 20′	$\sim(0\bar{2}9)$

Tab. VI (Fortsetzung).

Beschreibung des Signals	Einstellung des Signals	Breite des Refl.-Geb.	Winkelabstand	Index
V	143° 45′		10° 50′	$<(0\bar{1}5)$
R	143° 05′		10° 10′	?
dunkel				
S	140° 15′		7° 20′	$\sim(0\bar{1}8)$
grau				
R	138° 20′		5° 25′	$\sim(0.\bar{1}.10)$
II	134° 50′		1° 55′	?
IIIzd	132° 55′	11° 25′	—	(001)
II	130° 50′		2° 05′	?
V	128° 35′		4° 20′	?
R	126° 55′		6° 00′	$\sim(0.1.10)$
dunkel				
R	123° 05′		9° 50′	$>(016)$
V	121° 30′		11° 25′	(015)
R	120° 00′		12° 55′	$>(029)$
dunkel				
R	116° 40′		16° 15′	$\sim(027)$
Vza	115° 05′		17° 50′	?
V	113° 00′		19° 55′	?
IIIza	111° 10′		21° 45′	(025)
IVza	110° 25′	14° 10′	22° 30′	?
Vza	109° 05′		23° 50′	(049)
IVza	106° 25′		26° 30′	(042)
IIza	105° 10′		27° 45′	?
R	102° 30′		30° 25′	$\ll(035)$
dunkel				
R	98° 20′		34° 35′	$<(0.7.10)$
V	97° 00′		35° 55′	$>(057)$
dunkel				
SBd	88° 05′		44° 50′	$\sim(011)$
dunkel				
V	78° 40′		35° 50′	$>(075)$
R	77° 05′		34° 15′	?
dunkel				
V	73° 25′		30° 35′	$<(053)$
IIIza	71° 00′		28° 10′	$\sim(095)$
IIIza	65° 05′	13° 30′	22° 15′	$>(052)$
V	60° 25′		17° 35′	?
R	59° 55′		17° 05′	$>(0.10.3)$
dunkel				

Tab. VII.

Goniometrische Vermessung der P.K. X in der Zone [$0\bar{1}1$].

Beschreibung des Signals	Einstellung des Signals	Breite des Refl.-Geb.	Winkelabstand	Index
R	31° 20′		13° 50′	$\gg(\bar{6}11)$
IV	25° 00′		7° 30′	$\ll(\bar{1}0.1.1)$
grau				
R	21° 55′		4° 25′	?
IIza	19° 00′		1° 30′	?
ber.	17° 30′	9° 10′	—	$(\bar{1}00)$
IIza	15° 55′		1° 35′	?
R	12° 45′		4° 45′	?
grau				
V	10° 05′		7° 25′	$\ll(\bar{1}0.\bar{1}.\bar{1})$
R	4° 25′		13° 05′	$(\bar{6}1\bar{1})$
dunkel				
R	341° 00′		36° 30′	?
V	336° 05′		41° 25′	$(\bar{8}5\bar{5})$
grau				
R	329° 50′		47° 40′	$(\bar{9}7\bar{7})$
IV	326° 30′		51° 00′	$(\bar{8}7\bar{7})$
IIza	323° 55′		53° 35′	?
IVza	322° 20′	13° 50′	55° 10′	$>(1\bar{1}\bar{1})$
IIIza	320° 40′		56° 50′	?
V	317° 50′		59° 40′	$\sim(\bar{5}6\bar{6})$
R	316° 00′		61° 30′	$\sim(\bar{7}9\bar{9})$
grau				
Vza	314° 50′		62° 40′	$\ll(\bar{5}7\bar{7})$
R	309° 05′		68° 25′	$(\bar{5}9\bar{9})$
dunkel				
R	293° 50′		83° 40′	$>(\bar{1}6\bar{6})$
B	288° 00′		89° 30′	$<(0\bar{1}\bar{1})$
B	285° 15′		87° 45′	?
R	282° 40′		85° 10′	$\sim(1\bar{9}\bar{9})$
dunkel				
R	264° 05′		66° 35′	$<(3\bar{5}\bar{5})$
IV	257° 45′		60° 15′	$\sim(4\bar{5}\bar{5})$
IIza	254° 15′	20° 00′	56° 45′	?
IIza	250° 50′		53° 20′	?
R	244° 05′		46° 35′	$(4\bar{3}\bar{3})$
dunkel				
Sb	236° 35′		39° 05′	$(7\bar{4}\bar{4})$
dunkel				
R	209° 55′		12° 25′	?
V	205° 35′		8° 05′	$(10.\bar{1}.\bar{1})$
grau				

Tab. VII (Fortsetzung).

Beschreibung des Signals	Einstellung des Signals	Breite des Refl.-Geb.	Winkelabstand	Index
R	202° 15′		4° 45′	?
IIza	199° 40′		2° 10′	?
IV	197° 30′	8° 40′	—	(100)
IIIza	195° 05′		2° 25′	?
R	193° 35′		3° 55′	?
grau				
V	190° 10′		7° 20′	?
R	185° 20′		12° 10′	?
dunkel				
R	162° 25′		35° 05′	~ (211)
V	158° 10′		39° 20′	> (744)
grau				
R	151° 50′		45° 40′	> (755)
IV	147° 25′		50° 05′	< (766)
IIIza	144° 50′	18° 00′	52° 40′	?
IIza	141° 35′		55° 55′	?
R	133° 50′		63° 40′	(7.10.10)
dunkel				
R	110° 30′		87° 00′	?
B	108° 40′		88° 50′	?
B	106° 50′		89° 20′	≪ (011)
R	104° 40′		87° 10′	?
dunkel				
R	83° 25′		65° 55′	~ ($\bar{5}$88)
IV	76° 30′		59° 00′	($\bar{6}$77)
IIIza	74° 25′	18° 55′	56° 55′	?
IIIza	71° 00′		53° 30′	?
R	64° 30′		47° 00′	~ ($\bar{4}$33)
grau				
V	56° 30′		39° 00′	($\bar{7}$44)
R	51° 00′		33° 30′	?
dunkel				

Lagen, die in der [001]-Zone eine Aufspaltung der Reflexe in drei bzw. zwei horizontale Balken bewirkten, verursachen hier eine Überlagerung von übereinanderstehenden Spaltbildern zu zwei breiten vertikalen verwaschenen Bändern, die etwa der Lage von {10.10.1} entsprechen und in deren Mitte der {110}-Pol zu suchen ist. Spaltbild und Lochbild müssen in diesem Falle übereinstimmen.

c) Beschreibung der P.K. X. Der letzte Körper dieser Reihe, die P.K. X, hat nur die sehr kleine Zunahme von 0,175 mg/mm² aufzuweisen. Dieser Bewuchs ist noch etwas geringer als für das Stadium K 1. Die zu Beginn der Wachstumszeit noch vorhandene Ü.S., 0,0389%, wird

bis auf 0,0026% verzehrt. Zunahme und Rest-Ü.S. lassen auf ein sehr frühes Stadium schließen. Neben dem äußeren Befund wird dies durch die goniometrische Vermessung bestätigt. Die vermessenen Winkelwerte sind in den Tab. VI und VII zusammengestellt. Das Z.G. nimmt den größten Teil der Gesamtoberfläche ein und schließt die einzelnen Flächengebiete voneinander ab. Diese selbst sind noch stark verrundet, so daß manche Signale nicht durch vollständige Dunkelheit, wie sie bei späteren Stadien an diesen Stellen üblich ist, sondern nur durch einen Graubereich getrennt sind. Weitere Zeichen des frühen Stadiums sind die Zugehörigkeit des {310}-Bereiches zum {210}-Flächengebiet und das Auftreten der {510}-Lage im eigentlichen Zonengürtel. Ersteres bewirkt für das {210}-Gebiet einen großen Winkelbereich. Letzteres ist im Fehlen einer Kante {100}: {210} begründet. Da somit die Entwicklung der P.K. X praktisch dem Stadium K 1 von H. Nitschmann (3) gleich ist, kann die hier gegebene kurze Beschreibung als genügend angesehen werden.

Zurückgehend zu der anfänglichen Fragestellung, ob infolge des Wachstums bei hoher Ü.S. eine Änderung in der Feinausbildung der Flächengebiete der *NaCl*-Kugeln eingetreten ist, muß auf Grund der hier besprochenen goniometrischen Vermessungen der P.K. II, VI und X festgestellt werden, daß die Struktur des Aufbaus der einzelnen Bereiche, wie sie von H. Nitschmann (3) für geringe Ü.S. beschrieben wurde, erhalten geblieben ist. Die Feinausbildung der Flächengebiete erweist sich also in Bezug auf wesentliche Änderungen der Ü.S. als persistent.

II. Vizinalenneigung und Übersättigung.

Um die zweite Fragestellung nach der Abhängigkeit der Neigung der Vizinalen von der Ü.S. zu prüfen, sind in den folgenden Tab. VIII bis XI die Winkelbreiten der einzelnen Bereiche und der Abstand der Vizinalen vom theoretischen Wert einer Flächenlage zusammengestellt. Die angegebenen Vizinalabstände entsprechen beim Würfel den intensiven scharf vermeßbaren Hauptvizinalen, beim {210} und {111} lichtstärkeren Stellen innerhalb der Doppelellipsen bzw. der Doppelringe. Diese Einstellungen sind im Goniometer genauer und eindeutiger als die Bestimmung der Ränder der schwachen Hellbereiche, durch die die Winkelbreiten der Gebiete bestimmt sind. Es wird deshalb der Veränderung der deutlich vermeßbaren Vizinalneigungen der größere Wert beigelegt. Als Vergleichswerte für Wachstum bei gewöhnlichen — allein vom wachsenden Kristall bestimmten — Ü.S. sind die Werte für die vermessenen Körper der Stadien K 1, K 2 und N 3 den Tab. III—VIII der Arbeit H. Nitschmann (3) entnommen. Unter der Körperbezeichnung

Tab. VIII. Breite des {100}-Gebietes und Neigung der Hauptvizinalen in der Zone [001].

K 1		K 2		N 3	
10° 19′	2° 35′	9° 00′	1° 20′	11° 10′	1° 30′
	1° 51′		2° 35′		2° 00′
10° 11′	6° 05′	8° 30′	2° 35′	14° 37′	2° 22′
	4° 06′		2° 15′		1° 37′
9° 59′	4° 02′	14° 45′	1° 50′	11° 09′	2° 09′
	3° 59′		2° 35′		1° 58′
10° 54′	3° 48′	11° 45′	3° 35′	9° 34′	2° 18′
	4° 27′		3° 15′		2° 43′
10° 21′	3° 52′	11° 00′	2° 40′	11° 38′	2° 04′

P.K. II		P.K. VI		P.K. X	
7° 20′	0° 55′	10° 55′	2° 20′	10° 55′	2° 45′
	0° 55′		1° 25′		2° 45′
7° 50′	0° 45′	8° 50′	1° 15′	11° 40′	2° 50′
	0° 40′		1° 30′		2° 10′
11° 30′	0° 55′	9° 05′	2° 00′	13° 25′	2° 30′
	0° 50′		1° 35′		1° 35′
7° 50′	1° 15′	8° 50′	2° 25′	11° 25′	1° 55′
	1° 05′		1° 50′		2° 05′
8° 38′	0° 55′	9° 25′	1° 48′	11° 51′	2° 19′

stehen in der linken Spalte die Winkelbreite des Flächengebietes und in der rechten die Neigungen der nächstbenachbarten Vizinalen. Die letzte Zeile enthält die arithmetischen Mittelwerte.

a) {100}-Gebiet. Zuerst sei der Würfel in der Zone [001] betrachtet. Aus der Tab. VIII ergibt sich für die Stadien K 1, K 2 und N 3 eine Breite von 10°—11,5°. Demgegenüber zeigt die P.K. II eine Durchschnittsbreite von 8,5° und die P.K. VI von 9,5°, während sich die P.K. X vollständig den ersten drei Stadien anschließt. Ein Vergleich der Neigungen der Hauptvizinalen ergibt für K 1, K 2, N 3 und P.K. X einen Mittelwert von 2°—3°. Für P.K. VI ist der Durchschnitt 1°50′ und bei der P.K. II liegt er mit einer Streuung von max. ± 20′ bei 55′ Abstand. Deutlich ist also eine Verringerung der Vizinalneigung mit steigender Ü.S. festzustellen. Bedenkt man, daß das Würfelgebiet von der anfänglichen Kugelkappe zur vollkommen ebenen Fläche, die es am Endkörper schließlich erreicht, strebt, und daß nach den Versuchen von A. Neuhaus (8) der Würfel erst bei höherer wirksamer Ü.S. in der Normalenrichtung zunimmt, so wird dieses Ergebnis verständlich. Der Würfel ist infolge seines Wachstums bei höherer Ü.S. im Falle der P.K. II und in

geringerem Maße der P.K. VI von Anfang an gegenüber den Körpern der Stadien K 1, K 2 und N 3, die vom Sättigungspunkt ausgehen, im Vorteil. Er muß also, im Verhältnis zu {210} und {111} eine weitergehende Entwicklung, also kleinere Winkelbreite und engere Vizinalen, aufweisen, als sie sonst einem Stadium mit gleichem Bewuchs zukommen.

Ein ähnliches Verhalten muß sich für den Würfel auch in der [110]-Zone ergeben. Die Neigungen der nächstbenachbarten Vizinalen verengen sich in der Tat auch von etwa 2° auf 1°10′, wie aus Tab. IX ersichtlich ist. Jedoch ist der Abfall von P.K. II nach P.K. VI nicht so stark ausgeprägt wie in der [001]-Zone. Die Werte der Winkelbreiten streuen zwar bis zu 1,5° um die Mittellage, zeigen aber ebenfalls Verkleinerung bei höherer Ü.S.

Tab. IX. Breite des {100}-Gebietes und Neigung der Hauptvizinalen in der Zone [011].

K 1		K 2		N 3	
9° 47′	2° 03′	6° 55′	1° 27′	8° 24′	1° 45′
	1° 56′		2° 43′		1° 44′
10° 05′	2° 03′	7° 12′	3° 14′	6° 29′	2° 46′
	2° 56′		1° 28′		0° 46′
9° 45′	2° 29′	7° 09′	2° 13′	7° 27′	1° 45′
P.K. II		P.K. VI		P.K. X	
6° 15′	1° 10′	7° 05′	1° 05′	9° 10′	1° 30′
	0° 55′		1° 05′		1° 35′
7° 30′	1° 05′	9° 45′	1° 20′	8° 40′	2° 10′
	1° 05′		1° 15′		2° 25′
6° 52′	1° 04′	8° 25′	1° 11′	8° 55′	1° 55′

b) {210}-Gebiet. Für das {210}-Gebiet kann die Breite des Reflexionsbereiches nicht zur Beurteilung unserer Frage herangezogen werden, da es je nach dem Entwicklungsstadium den {310}-Bereich mit umfaßt oder nicht. Ließe man dies unberücksichtigt, so würde insbesondere der Vergleich von P.K. II und P.K. VI mit P.K. X zu groben Fehlschlüssen verleiten. Es können deshalb nur die Vizinalneigungen um den {210}-Pol in Betracht gezogen werden. Sieht man daraufhin die Tab. X durch, so findet man überall ohne Unterschied des Stadiums die charakristischen za-Werte des {210}-Gebietes mit durchschnittlich 1°20′ Abstand vom theoretischen Wert. Eine Ausbildung von engeren Vizinalen bei den Körpern, die bei hoher Ü.S. gewachsen sind, also besonders bei P.K. II, ist nicht feststellbar. Vielmehr könnte umgekehrt der Abfall

Tab. X. Breite des {210}-Gebietes und Abstand der nächsten benachbarten Vizinalen in der Zone [001].

K 1		K 2		N 3	
10° 01′	0° 43′	6° 25′	0° 54′	7° 11′	1° 52′
	0° 51′		1° 06′		0° 56′
5° 27′	0° 39′	6° 30′	0° 54′	7° 52′	0° 50′
	1° 10′		1° 16′		1° 31′
6° 32′	1° 31′	12° 20′	1° 39′	8° 35′	1° 32′
	1° 17′		1° 06′		1° 46′
7° 35′	0° 33′	9° 45′	1° 24′	9° 38′	1° 11′
	3° 17′		0° 51′		1° 26′
8° 26′	1° 17′	9° 40′	1° 39′	7° 26′	1° 14′
	—		1° 11′		0° 41′
6° 47′	1° 15′	9° 35′	1° 04′	8° 02′	1° 10′
	1° 48′		0° 51′		0° 49′
9° 40′	1° 14′	6° 50′	0° 59′	6° 57′	1° 18′
	1° 04′		1° 11′		0° 39′
5° 12′	0° 48′	10° 35′	1° 11′	7° 07′	1° 03′
	2° 39′		0° 39′		1° 23′
7° 28′	1° 15′	8° 57′	1° 07′	7° 51′	1° 12′

P.K. II		P.K. VI		P.K. X	
9° 30′	1° 14′	10° 30′	0° 39′	11° 35′	2° 34′
	1° 26′		0° 56′		1° 26′
8° 50′	1° 11′	8° 55′	1° 06′	13° 10′	0° 39′
	0° 44′		0° 49′		1° 11′
10° 15′	1° 49′	7° 35′	1° 39′	13° 05′	1° 34′
	3° 21′		0° 46′		0° 36′
10° 25′	0° 46′	8° 00′	0° 31′	14° 50′	0° 29′
	1° 34′		1° 14′		1° 56′
10° 30′	1° 44′	9° 30′	0° 59′	15° 00′	0° 34′
	1° 31′		2° 01′		1° 26′
9° 25′	2° 11′	8° 35′	2° 01′	15° 05′	0° 56′
	0° 59′		1° 39′		0° 44′
11° 05′	1° 24′	9° 10′	1° 39′	14° 10′	2° 40′
	3° 01′		2° 01′		1° 11′
9° 35′	2° 31′	8° 35′	2° 51′	13° 30′	4° 19′
	0° 49′		1° 09′		1° 36′
9° 57′	1° 43′	8° 51′	1° 23′	13° 45′	1° 30′

der Vizinalenneigung von P.K. II nach P.K. VI zur Behauptung verleiten, daß beim {210}-Gebiet die Vizinalen mit steigender Ü.S. steiler werden. In Berücksichtigung des verhältnismäßig geringen Abfalls und der großen Streuung der Einzelwerte, die bis zu 2° vom Mittelwert ab-

weichen, soll aber dieser Veränderung keine entscheidende Bedeutung beigelegt werden.

c) {111}-Gebiet. Als letztes sei das {111}-Gebiet besprochen — das {110}-Gebiet wurde zu diesen Betrachtungen wegen der geringen Zahl von Meßwerten nicht herangezogen —. Entsprechend seiner langsamen, den anderen Flächenarten nachhinkenden Entwicklung findet man in der Tab. II sehr schwankende Werte für die Winkelbreite. Auch die Abstände der nächstbenachbarten Vizinalen streuen in ähnlichen Grenzen wie beim {210}. Die mittlere Neigung beträgt $2° \pm 20'$. Die gleiche Verschiedenheit der einzelnen Meßwerte findet sich bei allen hier angeführten sechs Körpern. Der Abfall der Mittelwerte von P.K. II nach P.K. VI würde wieder, wie beim {210}-Gebiet, ein Steilerwerden der Vizinalen mit steigender Ü.S. bedeuten. Diese Veränderung kann aber durch diese Zahlenangaben noch nicht als bewiesen gelten.

Tab. XI. Breite des {111}-Gebietes und Neigung der nächstbenachbarten Vizinalen in der Zone [011].

K 1		K 2		N 3	
5° 27′	2° 28′	5° 50′	2° 11′	11° 22′	2° 02′
	2° 59′		1° 49′		1° 48′
nur 1 Signal		7° 55′	1° 28′	14° 41′	1° 00′
			1° 52′		1° 21′
7° 49′	1° 46′	7° 20′	0° 51′	16° 20′	2° 26′
	1° 34′		1° 09′		1° 35′
nur 1 Signal		nicht vermessen		17° 52′	1° 32′
					1° 58′
6° 38′	2° 12′	7° 02′	1° 33′	15° 04′	1° 43′

P.K. II		P.K. VI		P.K. X	
13° 50′	0° 55′	12° 15′	1° 34′	13° 50′	1° 09′
	1° 26′		0° 56′		2° 06′
12° 35′	1° 51′	10° 55′	1° 31′	20° 00′	2° 01′
	2° 20′		1° 39′		1° 24′
13° 25′	2° 39′	10° 40′	2° 34′	18° 00′	2° 04′
	2° 46′		2° 01′		1° 11′
14° 50′	3° 09′	15° 15′	2° 15′	18° 55′	2° 11′
	3° 11′		1° 16′		1° 15′
13° 40′	2° 17′	12° 16′	1° 43′	17° 41′	1° 40′

Stellt man nun die Ergebnisse des {100}-, {210}- und {111}-Gebietes zum Vergleich nebeneinander, so zeigt sich ein deutlich verschiedenes Verhalten der vollständigen {100}-Fläche gegenüber den unvollständigen

Flächenlagen. Letzteren ist praktisch keine Beeinflussung in der Breitenausdehnung und in der Neigung der Vizinalen gegenüber dem theoretischen Wert durch Wachstum bei hoher Ü.S. anzusehen. Die vollständige {100}-Fläche erreicht dagegen dadurch eine weitergehende Einebnung, angezeigt durch geringere Winkelbreite und Verlagerung der intensiven Hauptvizinalen nach kleineren Winkelwerten.

d) Breite der {210}-Ellipsen und der {111}-Ringe. Die Abstände der nächstbenachbarten Vizinalen vom theoretischen Wert zeigen für das {210}- und {111}-Gebiet einen großen Streubereich, auf den schon an Hand der Tab. X und XI hingewiesen wurde. Diese Streuung ergibt sich zwangsläufig aus dem Aufbau der innersten Teile beider Flächengebiete, der als Kegel mit vielerlei Neigungen gekennzeichnet wurde. Welche Neigung aber am größten ausgebildet ist und somit ein hervorstechendes Signal liefert, ist für jede Fläche dieser Formen am selben Körper naturgemäß verschieden. Die hierdurch bedingte Unschärfe der Vermeßbarkeit und daraus folgende Schwankungsmöglichkeit der nächstbenachbarten Vizinalen der Flächen am gleichen W.K. sollte verschwinden, wenn man die Meßwerte der genau erfaßbaren Grenzen der Doppelellipsen bzw. der Doppelringe betrachtet. Eine Zusammenstellung der Winkelbreiten der Flächengebiete (in den linken Spalten) und der Winkelbreiten der Doppelellipsen des {210}- bzw. der Doppelringe des {111}-Gebietes (in den rechten Spalten) ist in den Tab. XII und XIII gegeben und bestätigt diese Erwartung. Die letzte Zeile enthält wieder die arithmetischen Mittelwerte.

Neben der Übereinstimmung der Breiten entsprechender Reflexbereiche derselben Körper untereinander erkennt man aber noch beim Vergleich der P.K. II, VI und X miteinander eine stufenweise Verschiedenheit. Für das {111}-Gebiet findet man einen Abfall der Winkelbreiten der Ringe von P.K. II bis P.K. X, ganz unabhängig von der Breite des gesamten Bereiches. Es sei noch vermerkt, daß bei allen drei P.K. das {111}-Gebiet vollständig von Z.G. eingeschlossen ist. Eine ähnliche Verkleinerung tritt beim Übergang von der P.K. II zur P.K. VI beim {210} ein. Die P.K. X zeigt hier aber wieder ein deutliches Ansteigen. Diese Abweichung kann mit dem Fehlen der Kombinationskante {100} : {210} erklärt werden, deren Auftreten, wie schon mehrfach erwähnt, mit dem Ausscheiden des {310} aus dem {210}-Bereich zusammenfällt.

Das Übergreifen der Kerngebiete (innerster Flächenbereich, der die Doppelellipsen bzw. die Doppelringe liefert) auf größere Winkelabstände zum theoretischen Pol findet durch höhere Ü.S. und dadurch bedingte

Tab. XII. Breite des {210}-Gebietes und Breite der Doppelellipse in der Zone [001].

K 1[1])		K 2		N 3	
10° 01′	1° 34′	6° 25′	2° 00′	7° 11′	2° 48′
5° 27′	1° 49′	6° 30′	2° 10′	7° 52′	2° 21′
6° 32′	2° 48′	12° 20′	2° 45′	8° 35′	2° 37′
7° 35′	3° 50′	9° 45′	2° 15′	9° 38′	2° 37′
8° 26′	—	9° 40′	2° 50′	7° 26′	2° 36′
6° 47′	3° 03′	9° 35′	1° 55′	8° 02′	2° 59′
9° 40′	2° 18′	6° 50′	2° 10′	6° 57′	2° 48′
5° 12′	3° 27′	10° 35′	1° 50′	7° 07′	2° 26′
7° 28′	2° 41′	8° 57′	2° 17′	7° 51′	2° 39′

P.K. II		P.K. VI		P.K. X	
9° 30′	5° 10′	9° 10′	3° 40′	11° 35′	5° 15′
8° 50′	5° 40′	8° 35′	4° 00′	13° 10′	5° 45′
10° 15′	5° 10′	10° 30′	4° 55′	13° 05′	7° 55′
10° 25′	5° 45′	8° 55′	3° 20′	14° 50′	6° 20′
10° 30′	4° 40′	7° 35′	3° 40′	11° 05′	5° 20′
9° 25′	5° 30′	8° 00′	3° 15′	15° 05′	6° 00′
11° 05′	4° 25′	9° 30′	3° 00′	14° 10′	6° 00′
9° 35′	5° 10′	8° 35′	3° 40′	13° 30′	5° 55′
9° 57′	5° 11′	8° 51′	3° 41′	13° 45′	6° 37′

Tab. XIII. Breite des {111}-Gebietes und Breite der Doppelringe in der Zone [011].

K 1[2])		K 2[2])		N 3	
5° 27′	5° 27′	5° 50′	4° 00′	11° 22′	3° 50′
nur ein Signal		7° 55′	3° 20′	14° 41′	2° 30′
7° 49′	3° 20′	7° 20′	2° 00′	16° 20′	4° 01′
nur ein Signal		—	—	17° 52′	4° 16′
6° 38′	4° 24′	7° 02′	3° 07′	15° 04′	3° 39′

P.K. II		P.K. VI		P.K. X	
13° 50′	5° 05′	12° 15′	3° 35′	13° 50′	3° 15′
12° 35′	5° 45′	10° 55′	4° 20′	20° 00′	3° 25′
13° 25′	5° 25′	10° 40′	4° 35′	18° 00′	3° 15′
14° 50′	6° 20′	15° 15′	4° 20′	18° 55′	3° 25′
13° 40′	5° 39′	12° 16′	4° 12′	17° 41′	3° 20′

1) Als Breite der Doppelellipse ist für K 1 die Differenz der dem theoretischen Wert nächstgelegenen vermessenen Signale angegeben, da die Ellipse nicht markiert wurde.

2) Als Breite der Doppelringe ist für K 1 und K 2 die Differenz der dem theoretischen Wert nächstgelegenen vermessenen Signale angegeben, da die Doppelringe nicht markiert wurden.

größere Anlagerungsgeschwindigkeit eine hinreichende Erklärung. Kleine Unterschiede in den Anlagerungsenergien, die bei langsamem Wachstum hinreichen, neben dem Kerngebiet eine abgesonderte Vizinale mit eigenem getrennten Reflex zu entwickeln, werden bei reichem Substanzangebot überdeckt, so daß die Sonderstellung verlorengeht und die Einbeziehung in das Kerngebiet stattfindet.

III. Das {110}-Gebiet.

Es wurde schon darauf hingewiesen, daß die {110}-Gebiete sowohl an der P.K. II als auch an der P.K. VI einen sehr geschlossenen, flächenhaften Eindruck machen. Zwar ist die Streifung nach der Kante [001] deutlich vorhanden, doch zerreißt diese auf keinen Fall den Zusammenhang, so daß dieses Gebiet nicht wie sonst als ein Nebeneinander von ungleich langen Rippen beschrieben werden kann. Auch ist die Grenze gegen das Z.G. sehr gleichmäßig und zeigt keine derart tiefen Zacken, wie sie Körper aufweisen, die bei langsamer Luftdurchleitung und ansteigender Ü.S. vom Sättigungspunkt ausgehend gewachsen sind. Neben der höheren Ü.S. ist ein weiterer Umstand, der die flächigere Ausbildung des {110}-Gebietes der P.K. II und P.K. VI gegenüber früheren W.K. verständlich macht, darin zu sehen, daß diese beiden P.K. ihre Substanz etwa zehn- bzw. sechsmal schneller aufgenommen haben. Nach der Auffassung von I. N. Stranski (6) muß die Anlagerung an den energetisch günstigsten Stellen für das {110} zu einer Vergröberung der Rippung führen, was bei verschiedenen Versuchen mehrfach bestätigt werden konnte. Es ist einleuchtend, daß bei langsamem Wachstum die in der Grenzschicht vorhandenen Ionen oder Ionenpaare am ehesten die Möglichkeit haben, sich an den günstigsten Plätzen anzulagern, während ein rascher Anlagerungsprozeß die Wirksamkeit solch feiner Energieunterschiede abschwächt oder ganz verwischt.

Aus der goniometrischen Vermessung ergibt sich für das {110}-Gebiet im wesentlichen ein Aufbau aus vier Pyramiden verschiedener Neigung mit einem Rechteck als Grundfläche. Die grundsätzliche Viererteilung tritt auch in allen photographischen Aufnahmen deutlich hervor. Nur bei Einstellung der theoretischen {110}-Lage wird die Feinstruktur völlig überstrahlt. Die Fig. 15 bis 19 entstammen einer [001]-Zone der P.K. VI und zeigen in gleicher Reihenfolge in Reflexion die {740}-, {750}-, {540}-, {980}- und in Fig. 19 die theoretische {110}-Lage. In der [011]-Zone sind die Fig. 20 bis 23 aufgenommen und haben als Reflexionseinstellungen die Gebiete des {20.20.3}, {12.12.1}, {20.20.1} und die theoretische {110}-Lage. Die hier abgebildeten Aufnahmen beweisen,

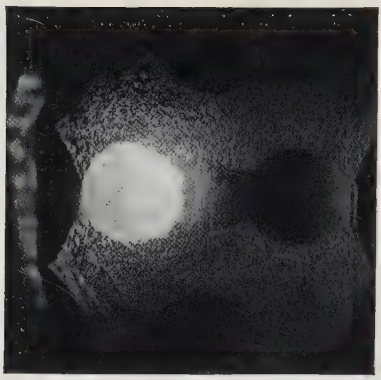

Fig. 15.

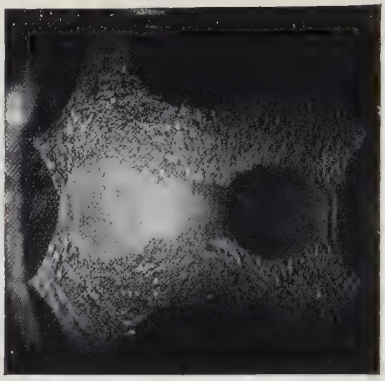

Fig. 16.

Fig. 17.

Fig. 18.

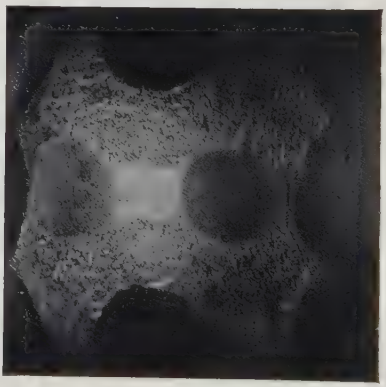

Fig. 19.

Fig. 15 bis 19. Vizinalen des {110}-Bereiches in der Zone [001] (vgl. S. 341).

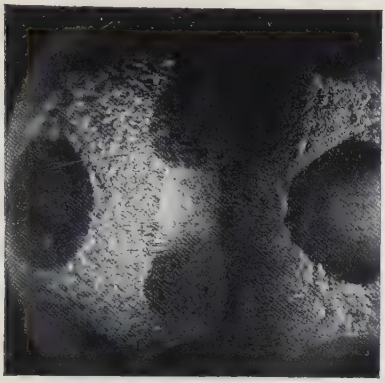

Fig. 20.

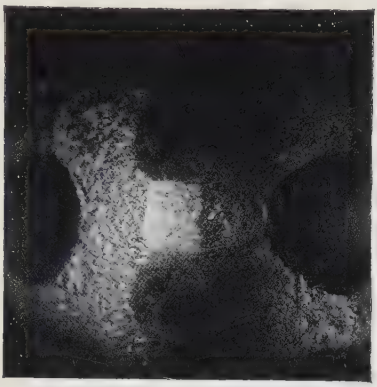

Fig. 21.

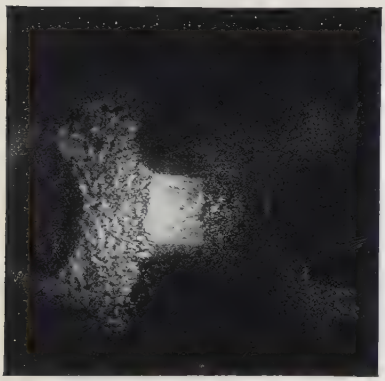

Fig. 22.

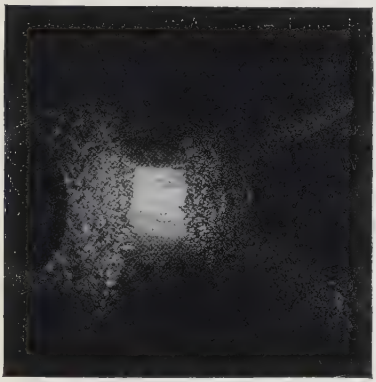

Fig. 23.

Fig. 20—23. Vizinalen des {110}-Bereiches in der Zone [110] (vgl. S. 341).

daß durch hohe Ü.S. und große Anlagerungsgeschwindigkeit das {110} zu einer flächenhaften Ausbildung gezwungen werden kann, wobei allerdings eine Auswirkung der feineren Energieunterschiede unterdrückt wird.

Zusammenfassung der Ergebnisse.

Die goniometrische Vermessung von drei P.K., die die Rest-Ü.S. eines Würfels in Höhe von 0,15% verzehrt haben, brachte über die morphologische Ausbildung der Flächen bei hoher Ü.S. folgende Ergebnisse.

1. Die Feinausbildung der Flächengebiete von *NaCl*-Wachstumskörpern des Typus I, wie sie H. Nitschmann (3) bereits für geringe Ü.S. beschrieben hat, erweist sich auch bei wesentlich höherer Ü.S. als persistent.

2. Die Beeinflussung der Winkelbreite der Flächenbereiche und der Neigung der Vizinalen durch die Ü.S. ist für vollständige und unvollständige Flächen verschieden. Für die vollständige {100}-Fläche ergibt sich mit steigender Ü.S. eine Verkleinerung der Winkelbreite und ein Flacherwerden der Vizinalen. Die unvollständigen Flächen, wie {210} und {111}, lassen eine wesentliche Veränderung ihrer Breitenausdehnung und der Vizinalenneigungen nicht erkennen.

3. Die Breite der Doppelellipsen des {210}-Bereiches und der Doppelringe des {111}-Gebietes steigt mit der Ü.S. an. Dies beruht darauf, daß die Doppelellipsen bzw. die Doppelringe noch Lagen mitumfassen, die sonst als abgesonderte Vizinalen vermeßbar sind, da die durch höhere Ü.S. erzwungene größere Anlagerungsgeschwindigkeit eine Verwischung der Energieunterschiede der Anlagerungsstellen bewirkt.

4. Das {110}-Gebiet kann aus dem gleichen Grunde durch hohe Ü.S. und große Anlagerungsgeschwindigkeit zu einer flächenhaften Ausbildung gezwungen werden.

Literatur.

1. H. A. Miers, Untersuchung über die Variation der an Kristallen beobachteten Winkel, speziell von Kalium- und Ammoniumalaun. Z. Kristallogr. **39** (1904) 220—278.
2. K. Spangenberg, Beiträge zur Erkenntnis des Kristallwachstums. N. Jb. Mineral. A Beilagebd. **57** (1928) 1197—1302 (Festschrift für O. Mügge).
3. H. Nitschmann, Die Morphologie der Anfangsstadien beim Wachstum von Steinsalzkugeln. Dissertation Breslau 1939.
4. C. Pulfrich, Ein- und zweikreisiges Kristallgoniometer mit Einrichtungen für die Untersuchung kleiner und mangelhafter Kristallflächen. Z. f. Instrumentenkunde **40** (1920) 212.
5. W. Kossel, Existenzbereiche von Aufbau- und Abbauvorgängen auf der Kristallkugel. Ann. Physik **33** (1938) 651—660.
6. I. N. Stranski, Wachstum und Auflösen der Kristalle vom *NaCl*-Typ. Z. physik. Chem. (B) **17** (1932) 127—154.
7. K. Spangenberg, Neue Versuche zum Kristallwachstum von *NaCl*. Z. Kristallogr. **100** (1938) 82—85.
8. A. Neuhaus, Messungen von geometrischen Verschiebungsgeschwindigkeiten am *NaCl* und deren Abhängigkeit von Begrenzungsart, Konzentration und Lösungsgenossen. Z. Kristallogr. **68** (1928) 15—81.

Breslau, Mineralogisch-Petrographisches Institut der Universität und der Techn. Hochschule.

Im September 1939.

Eingegangen am 10. November 1939.

Lebenslauf.

Am 22. März 1914 wurde ich als Sohn des Stadtbaumeisters Paul Nitschmann und seiner Ehefrau Emma, geb. Wende, in Breslau geboren. Nach drei Jahren Privatschule besuchte ich das Real-Gymnasium zu St. Elisabet in Breslau und legte an dieser Anstalt Ostern 1932 die Reifeprüfung ab. Vom Sommersemester 1932 bis Sommersemester 1938 war ich an der Schlesischen Friedrich-Wilhelms-Universität zu Breslau immatrikuliert. Zur Ableistung freiwilligen Wehrdienstes war ich für das Wintersemester 1934/35 und das Sommersemester 1935 beurlaubt. Im Wintersemester 1936/37 begann ich im Mineralogischen Institut mit dem Studium wissenschaftlicher Arbeitsmethoden und im Sommer 1937 meine Doktorarbeit über Kristallwachstum. Im letzten Jahre war ich als Hilfsassistent in den Übungen beschäftigt.

Günter Nitschmann.